

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11345686 A**(43) Date of publication of application: **14.12.99**

(51) Int. Cl.

H05B 33/14
C09K 11/06
C09K 11/06

(21) Application number: **10195962**(22) Date of filing: **10.07.98**

(30) Priority: **07.08.97 JP 09212777**
31.03.98 JP 10 87015

(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO**
LTD MATSUSHITA ELECTRIC IND
CO LTD

(72) Inventor: **SATO TADAHISA**
HARA SHINTARO
GYOTOKU AKIRA
IWANAGA HIDEAKI
KOMATSU TAKAHIRO

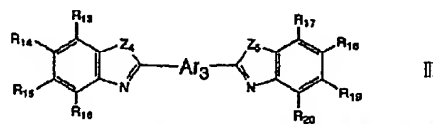
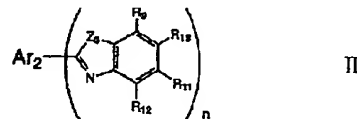
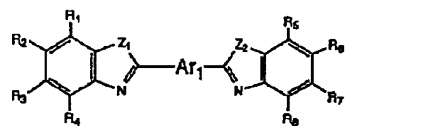
(54) **ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT**

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an element with high luminescent efficiency and high stability by arranging at least one organic compound layer containing an organic compound having phenyl oxazole, phenyl thiazole, or a phenyl imidazole ring as a substituting group, between an anode and a cathode.

SOLUTION: At least one of organic compounds represented by formula I, formula II, and formula III is contained. In the formula, R₁₋₂₀ is H or a group capable of substituting (at least one is an alkoxy group, an aryl oxy group, a dialkyl amino group, an N-alkyl-N-aryl amino group, or a diaryl amino group); Ar₁, Ar₂, Ar₃ are a divalent group derived from benzene, anthracene, aromatic heterocyclic ring, or aromatic hydrocarbon ring; Z₁₋₅ is O, S, or N. Preferably, an organic electroluminescence element has a luminescent layer in an organic compound layer, and at least one of the compounds represented by formula I, formula II, and formula III is contained in the luminescent layer.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-345686

(43) 公開日 平成11年(1999)12月14日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

B

C 0 9 K 11/06

C 0 9 K 11/06

6 3 5

6 3 5

6 5 5

6 5 5

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 43 頁)

(21) 出願番号 特願平10-195962
 (22) 出願日 平成10年(1998)7月10日
 (31) 優先権主張番号 特願平9-212777
 (32) 優先日 平9(1997)8月7日
 (33) 優先権主張国 日本(J P)
 (31) 優先権主張番号 特願平10-87015
 (32) 優先日 平10(1998)3月31日
 (33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 000005201
 富士写真フイルム株式会社
 神奈川県南足柄市中沼210番地
 (71) 出願人 000005821
 松下電器産業株式会社
 大阪府門真市大字門真1006番地
 (72) 発明者 佐藤 忠久
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
 フイルム株式会社内
 (72) 発明者 原 慎太郎
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内
 (74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外4名)

最終頁に続く

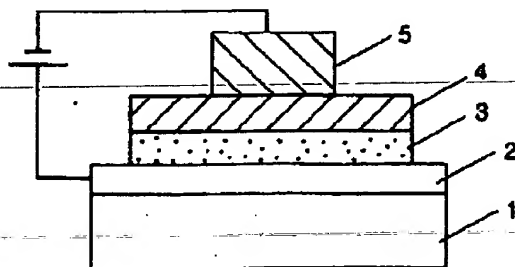
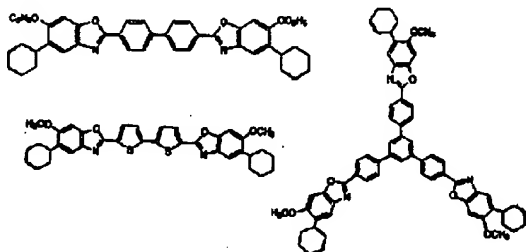
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 電界発光素子である有機薄膜エレクトロルミネッセンス(有機E L)素子の発光効率と安定性の向上を目的とする。

【解決手段】 基板上に、正孔を注入する陽極と電子を注入する陰極、およびその間に少なくとも1層の有機化合物層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機化合物層が下記の化合物等で表される有機化合物を含有している。

【化1】



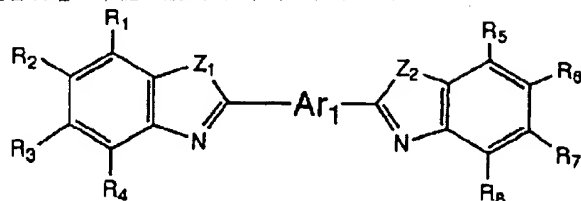
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に、正孔を注入する陽極と電子を注入する陰極、およびその間に少なくとも1層の有機化合物層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機化合物層が下記一般式(I)、(II)および(III)で表される有機化合物の少なくとも1つを含有していることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化1】

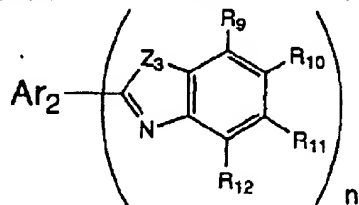


一般式(I)

(式中、R₁～R₈は水素原子または置換可能な基を表し、少なくとも一つはアルコキシ基、アリールオキシ基、ジアルキルアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、又はジアリールアミノ基を表す。Ar₁はベンゼン、アントラセンもしくは芳香族複素環から、または芳香族炭化水素環集合から誘導される2価の基を表

す。ただし、ベンゼンおよびアントラセンから誘導される2価の基は、m-、もしくはo-フェニレン基または1,5-,2,6-,もしくは1,8-アントラセンジイル基である。Z₁およびZ₂は酸素原子、硫黄原子または一置換窒素原子を表す。)

【化2】

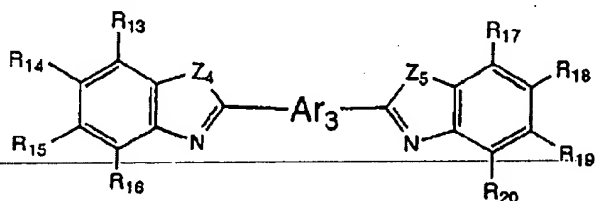


一般式(II)

(式中、R₉～R₁₂は水素原子または置換可能な基を表し、少なくとも一つはアルコキシ基、アリールオキシ基、ジアルキルアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基またはジアリールアミノ基を表す。Ar₂はベンゼン、ナフタレン、アントラセンもしくはトリアジン

以外の芳香族複素環から、または芳香族環集合から誘導される基を表す。Z₃は酸素原子、硫黄原子または一置換窒素原子を表し、nは3または4の整数を表す。)

【化3】



一般式(III)

(式中、R₁₃～R₂₀は水素原子または置換可能な基を表し、Ar₃は少なくとも一つの芳香族複素環を含む芳香族環集合から誘導される2価の基を表す。Z₄およびZ₅は酸素原子、硫黄原子または一置換窒素原子を表す。)

電子輸送性もしくは正孔輸送性の有機材料との積層構成もしくは混合層で形成されていることを特徴とする請求項1および2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】前記有機化合物層が高分子化合物中に分散した分散層で形成されていることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、種々の表示装置や表示装置の光源又はバックライト、若しくは光通信機器に使用される発光素子等に用いられる有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】エレクトロルミネッセンス素子とは、固体蛍光性物質の電界発光を利用した発光デバイスであ

【請求項2】前記有機化合物層が発光領域を有する発光層を有し、発光層が前記一般式(I)、(II)および(III)で表される有機化合物の少なくとも一つを含有していることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】前記発光層が、少なくとも2種の有機化合物からなり、そのうち少なくとも1種が前記一般式

(I)、(II)および(III)で表される有機化合物により形成されていることを特徴とする請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】前記有機化合物層が、前記発光層と、他の

50

り、現在無機系材料を発光体として用いた無機エレクトロルミネッセンス素子が実用化され、液晶ディスプレイのバックライトやフラットディスプレイ等への応用展開が一部で図られている。しかし、無機エレクトロルミネッセンス素子は発光させるために必要な電圧が100V以上と高く、しかも青色発光が難しいため、RGBの三原色によるフルカラー化が困難である。

【0003】一方、有機材料を用いたエレクトロルミネッセンス素子に関する研究も古くから注目され、様々な検討が行われてきたが、発光効率が非常に悪いことから本格的な実用化研究へは進展しなかった。しかし、1987年にコダック社のC. W. Tangらにより、有機材料を正孔輸送層と発光層の2層に分けた機能分離型の積層構造を有する有機エレクトロルミネッセンス素子が提案され、10V以下の低電圧にもかかわらず1000cd/m²以上の高い発光輝度が得られることが明らかとなった[C. W. Tang and S. A. Van Slyke: Appl. Phys. Lett., 51, 913 (1987) 等参照]。これ以降、有機エレクトロルミネッセンス素子が俄然注目され始め、現在も同様な機能分離型の積層構造を有する有機エレクトロルミネッセンス素子についての研究が盛んに行われている。

【0004】ここで、従来の有機エレクトロルミネッセンス素子について図1を用いて説明する。図1は従来の有機エレクトロルミネッセンス素子の構成図である。図1において、1は基板、2は陽極、3は正孔輸送層、4は発光層、5は陰極である。図1に示したように従来の有機エレクトロルミネッセンス素子は、ガラス等の透明又は半透明な基板1と、基板1上にスパッタリング法や抵抗加熱蒸着法等により形成されたITO等の透明な導電性膜からなる陽極2と、陽極2上に抵抗加熱蒸着法等により形成されたN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミン(以下、TPDと略称する。)等からなる正孔輸送層3と、正孔輸送層3上に抵抗加熱蒸着法等により形成された8-Hydroxyquinol

i-ne-Aluminum(以下、Alqと略称する。)等からなる発光層4と、発光層4上に抵抗加熱蒸着法等により形成された100nm~300nmの膜厚の金属膜からなる陰極5とを備えている。

【0005】上記構成を有する有機エレクトロルミネッセンス素子の陽極2をプラス極として、また陰極5をマイナス極として直流電圧又は直流電流を印加すると、陽極2から正孔輸送層3を介して発光層4に正孔が注入され、陰極5から発光層4に電子が注入される。発光層4では正孔と電子の再結合が生じ、これに伴って生成される励起子が励起状態から基底状態へ移行する際に発光現象が起こる。上記構成で発光層にAlqを用いた場合、緑色の発光が得られる。また有機化合物の分子構造を変更することによって理論的には任意の発光色を得ることも

可能である。従って有機エレクトロルミネッセンス素子はフルカラー化に対応でき、低電圧駆動の利点とともに将来の表示素子として有望である。また、上記構成では有機化合物層は正孔を輸送する正孔輸送層と発光層の積層構造を取っているが、発光層単独の構成や正孔輸送層、発光層、電子輸送層の3層構造、もしくは発光層と正孔輸送層、発光層と電子輸送層の混合層を含む構成等を構成材料により選択できる。

【0006】また発光層中の一部に蛍光量子収率の高い有機化合物をドーパントとしてドーピングし、ドーパントから発光を取り出す方法もある(ホスト-ゲストシステム)。この場合ホストとなる材料はドーパントにスムーズに励起子を移動させるために、自身の発光に伴う励起子の移動をスムーズに行う必要がある。従って、ホスト材料の発光スペクトルとドーパントの励起波長の重なりが大きい事やドーパントがホスト材料より酸化還元されやすい等の条件を満たすように選択される必要がある。また、エネルギー障壁を考慮した素子構成によりゲストからの励起子のエネルギー移動を経ないで発光させる場合もある。その場合ホスト材料に用いられる材料としてはドーパントに効率よく正孔もしくは電子を注入、輸送する特性が選択される。従って発光領域を有しない正孔輸送層や電子輸送層中にもドーパントを混合して発光を取り出すことができる。ドーパントによる発光により青から赤までの多色化やドーパントの強い発光を取り出すことにより効率の高い素子を提供することができ

またドーパントに使用される材料は一般的に濃度消光が強く、固体では明確な蛍光を示さないが、希薄溶液中で強い発光を示す材料が多く、数モル%以下の濃度で使用されるのが好ましい。従って薄膜で使用される材料ほど成膜性が要求されないため、材料選択の幅が広がるといった有利な点もある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記したように有機エレクトロルミネッセンス素子は発光層に用いられる有機発光材料の分子構造を変化させることにより任意の発光色を得ることができる。さらにホスト-ゲストシステムによる種々の高効率発光素子が提案されている。しかしながら素子特性として実用化に耐えうるレベルでの十分な輝度特性、耐久性に欠けている。本発明は上記問題に鑑み、発光効率が高く安定性の高い、有機エレクトロルミネッセンス素子の提供を目的とする。

【0008】

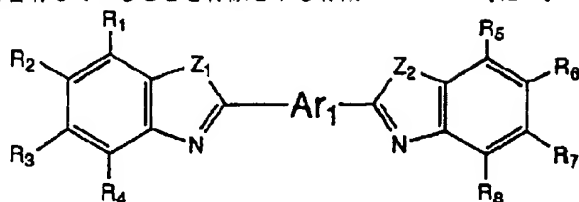
【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明者らは鋭意検討した結果、ある種の有機化合物を用いることにより上記の目的が達成されることを見出した。本発明はその知見に基づきなされたものである。すなわち、本発明は(1)基板上に、正孔を注入する陽極と電子を注入する陰極、およびその間に少なくとも1層の有機化合物層を備えた有機エレクトロルミネッセ

ス素子において、前記有機化合物層が下記一般式 (I)、(II) および (III) で表される有機化合物の少なくとも 1 つを含有していることを特徴とする有機エ

レクトロルミネッセンス素子、

【0009】

【化4】



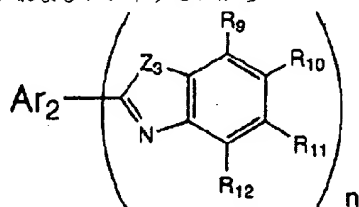
一般式 (I)

【0010】(式中、 $R_1 \sim R_8$ は水素原子または置換可能な基を表し、少なくとも一つはアルコキシ基、アリールオキシ基、ジアルキルアミノ基、 N -アルキル- N -アリールアミノ基、又はジアリールアミノ基を表す。 Ar_1 はベンゼン、アントラセンもしくは芳香族複素環から、または芳香族炭化水素環集合から誘導される 2 価の基を表す。ただし、ベンゼンおよびアントラセンから

10 誘導される 2 価の基は、 m -、もしくは o -フェニレン基、または 1, 5-, 2, 6-, もしくは 1, 8-アントラセンジイル基である。 Z_1 および Z_2 は酸素原子、硫黄原子または一置換窒素原子を表す。)

【0011】

【化5】



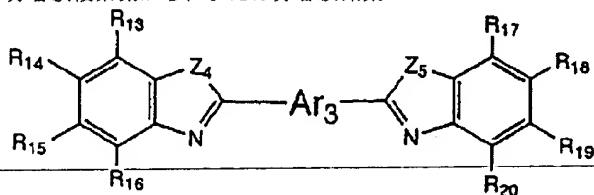
一般式 (II)

【0012】(式中、 $R_9 \sim R_{12}$ は水素原子または置換可能な基を表し、少なくとも一つはアルコキシ基、アリールオキシ基、ジアルキルアミノ基、 N -アルキル- N -アリールアミノ基またはジアリールアミノ基を表す。 Ar_2 はベンゼン、ナフタレン、アントラセンもしくはトリアジン以外の芳香族複素環から、または芳香族環集

合から誘導される基を表す。 Z_3 は酸素原子、硫黄原子または一置換窒素原子を表し、 n は 3 または 4 の整数を表す。)

【0013】

【化6】



一般式 (III)

【0014】(式中、 $R_{13} \sim R_{20}$ は水素原子または置換可能な基を表し、 Ar_3 は少なくとも一つの芳香族複素環を含む芳香族環集合から誘導される 2 価の基を表す。 Z_4 および Z_5 は酸素原子、硫黄原子または一置換窒素原子を表す。)

(2) 前記有機化合物層が発光領域を有する発光層を有し、発光層が前記一般式 (I)、(II) および (III) で表される有機化合物の少なくとも一つを含有していることを特徴とする (1) に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子、(3) 前記発光層が、少なくとも 2 種の有機化合物からなり、そのうち少なくとも 1 種が前記一般式 (I)、(II) および (III) で表される有機化合物により形成されていることを特徴とする

(2) に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子、(4) 前記有機化合物層が、前記発光層と、他の電子輸送性もしくは正孔輸送性の有機材料との積層構成もしくは混合層で形成されていることを特徴とする (1) およ

び (2) に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子、(5) 前記有機化合物層が高分子化合物中に分散した分散層で形成されていることを特徴とする (1) に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子、を提供するものである。

40 【0015】この構成により、有機エレクトロルミネッセンスを素子発光効率が高く長時間安定に発光させるという作用を有する。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一般式 (I) で表される化合物について詳しく説明する。一般式 (I) における $R_1 \sim R_8$ は水素原子または置換可能な基を表すが、置換可能な基について詳しく述べると、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、スルホ基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルア

ミノ基、モノもしくはジアルキルアミノ基、N-無置換、アルキルもしくはアリールのアリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、シリル基またはアゾリル基などである。R₁~R₈は隣接する基が互いに結合して飽和の環または不飽和の環（芳香族環など）を形成してもよい。

【0017】好ましいR₁~R₈は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ジアルキルアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、又はジアリールアミノ基であり、これらについて詳しくは水素原子、フッ素、塩素もしくは臭素等のハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数1~12の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数6~20のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数1~6のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6~20のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数2~16のジアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数7~21のN-アルキル-N-アリールアミノ基、又は置換もしくは無置換の炭素数12~36のジアリールアミノ基である。

【0018】水素原子、ハロゲン原子以外について更に詳しく説明すると、メチル、エチル、n-プロピル、n-オクチル、n-ドデシル、2-メトキシエチル、2-フェニルメチル、ベンジル、イソプロピル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、t-アミル、t-オクチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、もしくはシクロヘプチルなどのアルキル基、フェニル、2-, 3-もしくは4-メチルフェニル、4-t-ブチルフェニル、4-メトキシフェニル、4-ジメチルアミノフェニル、1-もしくは2-ナフチル、アンスリル、もしくはフェナンスリルなどのアリール基、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、n-ブトキシ、n-ヘキシル、イソプロポキシ、イソブトキシ、t-ブトキシ、シクロペンチルオキシ、もしくはシクロヘキシルオキシなどのアルコキシ基、フェノキシ、2-, 3-もしくは4-メチルフェノキシ、4-t-ブチルフェノキシ、4-フェニルフェノキシ、4-メトキシフェノキシ、2-シクロヘキシルフェ

ノキシ、3-エチルフェノキシ、1-もしくは2-ナフトキシ、アンスリルオキシ、もしくはフェナンスリルオキシなどのアリールオキシ基、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジブチルアミノ、ジオクチルアミノ、N-メチルブチルアミノ、ビス(2-メトキシエチル)アミノ、もしくはビス(2-クロロエチル)アミノなどのジアルキルアミノ基、N-メチルアニリノ、N-ブチルアニリノ、もしくはN-メチル-1-ナフチルアミノなどのN-アルキル-N-アリールアミノ基、又はジフェニルアミノ、N-(3-メチルフェニル)アニリノ、N-(4-メチルフェニル)アニリノ、ビス(4-メチルフェニル)アミノ、N-ナフチルアニリノ、もしくはジナフチルアミノなどのジアリールアミノ基である。

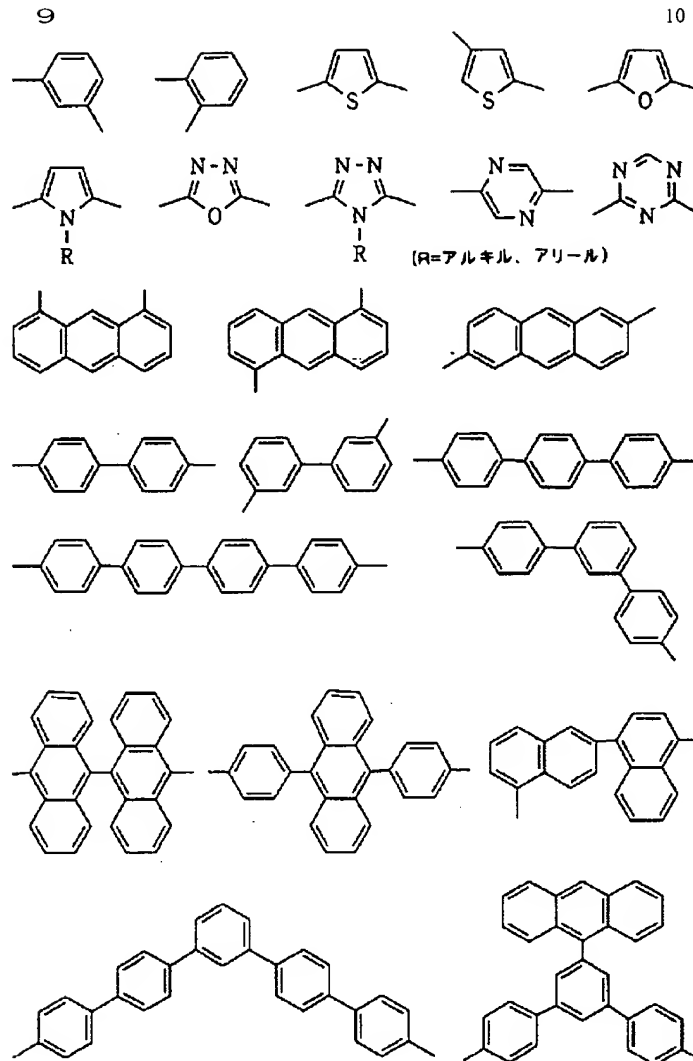
【0019】R₁~R₈の少なくとも一つはアルコキシ基、アリールオキシ基、ジアルキルアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、又はジアリールアミノ基を表すが、好ましくはR₂、R₃、R₆もしくはR₇の少なくとも一つが上記の基である。

【0020】Ar₁はベンゼン、アントラセンもしくは芳香族複素環から、または芳香族炭化水素環集合から誘導される2価の基を表すが、ただしベンゼンおよびアントラセンから誘導される2価の基は、m-, またはo-フェニレン基、または1-, 5-, 2-, 6-, もしくは1-, 8-アントラセンジイル基である。これらは置換基を有しても良い。芳香族複素環について説明すれば、チオフェン、フラン、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、ビリジン、ピラジン、ピリミジン、トリアジンもしくはカルバゾールなどを表す。芳香族炭化水素環集合について説明すれば、環系がベンゼン、ナフタレンまたはアントラセンなどの芳香族炭化水素環である環集合を表し、環集合(ring assemblies)の定義は「二つ以上の環系が一重結合か二重結合で直結していて、環を直結している結合の数が環系の数より一つだけ少ないもの」(平山健三、平山和雄「有機化学・生化学命名法」改訂第2版、上巻、39頁、1988年、(株)南光堂)である。好ましい芳香族複素環はチオフェンであり、好ましい芳香族炭化水素環集合はベンゼン環集合である。

【0021】無置換のAr₁について、代表的具体例を示せば次のようなものであるが、これらに限定されるものではない。

【0022】

【化7】



【0023】置換した Ar_1 の場合、 Ar_1 が有することができる置換基は、 $R_1 \sim R_8$ で定義した置換可能な基と同義の基であり、好ましい置換基はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ジアルキルアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、又はジアリールアミノ基である。好ましい Ar_1 は、無置換か上記の好ましい置換基を有するm-、もしくはo-フェニレン基、1, 5-, 2, 6-, もしくは1, 8-アントラセンジイル基もしくはチオフエンから誘導される2価の基、またはベンゼン環集合から誘導される2 40 価の基であり、特に好ましくは無置換のチオフエンから、またはベンゼン環集合から誘導される2価の基であ

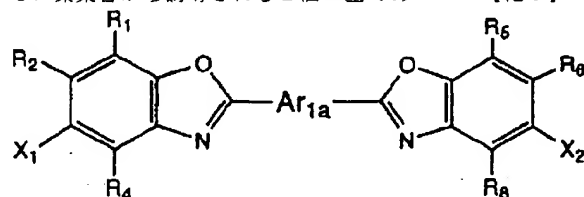
る。

【0024】 Z_1 および Z_2 は酸素原子、硫黄原子または置換窒素原子を表すが、置換窒素原子について説明すれば、アルキル基またはアリール基が置換した窒素原子であり、アルキル基およびアリール基は前記 $R_1 \sim R_8$ について定義した基と同義である。好ましくは酸素原子または硫黄原子であり、特に好ましくは酸素原子である。

【0025】一般式(I)の好ましい構造を一般式で表せば、下記(IV)または(V)である。

【0026】

【化8】



一般式 (IV)

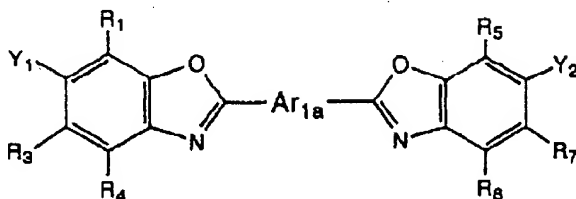
【0027】(式中、 R_1 、 R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_8 は前記と同義の基を表し、 X_1 および X_2 はア 50

ルコキシ基、アリールオキシ基、ジアルキルアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、又はジアリール

アミノ基を表す。Ar_{1a}はチオフエンから、またはベンゼン環集合から誘導される2価の基である。)

【0028】

【化9】



一般式 (V)

【0029】(式中、R₁、R₃、R₄、R₅、R₇ および R₈ は前記と同義の基を表し、Y₁ および Y₂ はアルコキシ基、アリールオキシ基、ジアルキルアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、又はジアリールアミノ基を表す。Ar_{1a}は前記と同義の基を表す。)

【0030】X₁、X₂、Y₁ および Y₂ はアルコキシ基、アリールオキシ基、ジアルキルアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、又はジアリールアミノ基を表すが、それらの詳しい説明は前記 R₁ ~ R₈ においてなされたものと同義である。Ar_{1a}はチオフエンから、またはベンゼン環集合から誘導される2価の基であるが、前記 Ar₁ の説明でなされたそれらと同義である。

【0031】X₁、X₂、Y₁ および Y₂ は、好ましくはアルコキシ基、ジアルキルアミノ基、又はジアリールアミノ基である。Ar_{1a}は好ましくはベンゼン環集合から誘導される2価の基である。

【0032】次に一般式 (II) で表される化合物について詳しく説明する。一般式 (II) における R₉ ~ R₁₂ は水素原子または置換可能な基を表すが、置換可能な基について詳しく述べると、前記 R₁ ~ R₈ について説明した基と同義である。好ましい基についても同義である。R₉ ~ R₁₂ の少なくとも一つはシクロアルキル基、アル

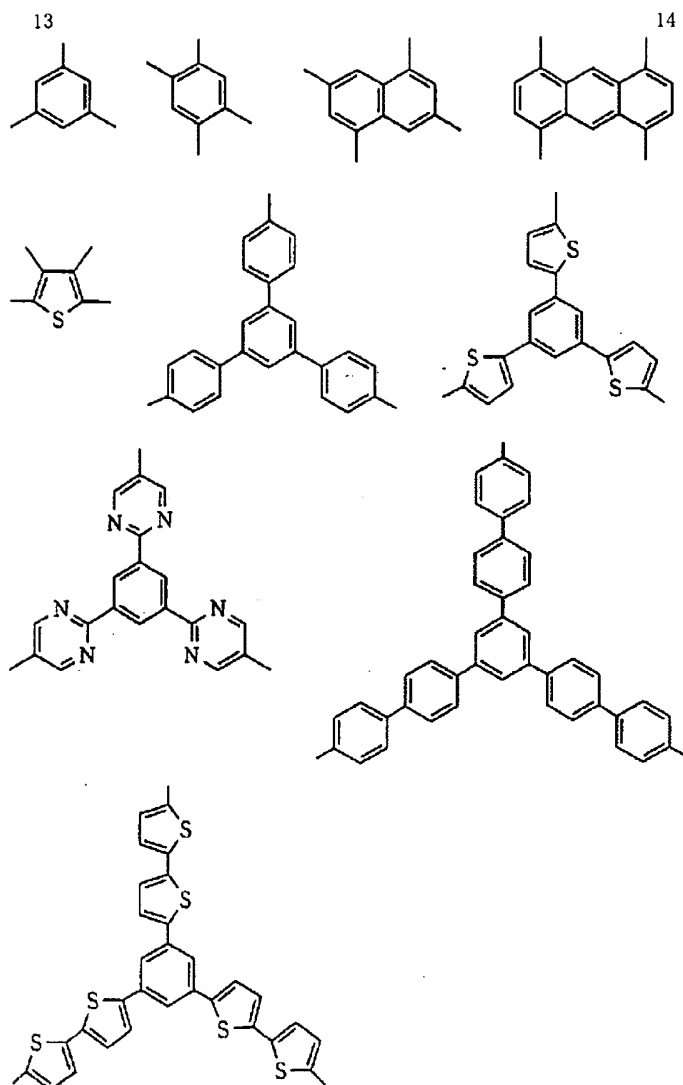
10 コキシ基、ジアルキルアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基またはジアリールアミノ基を表すが、好ましくは R₁₀ 又は R₁₁ の少なくとも一つが上記の基であり、特に好ましくは R₁₀ が上記の基である。

【0033】Ar₂ はベンゼン、ナフタレン、アントラセンもしくはトリアジン以外の芳香族複素環から、または芳香族環集合から誘導される基を表す。これらのうち芳香族複素環、および芳香族環集合について詳しく説明すると、前者はチオフエン、フラン、ピロール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジンまたはカルバゾールなどを表し、20 後者は環系がトリアジン以外の芳香族環（ベンゼン、ナフタレンまたはアントラセンなどの炭化水素環、チオフエンまたはピリミジンなどの複素環）である環集合を表す。好ましい芳香族複素環はチオフエンであり、好ましい芳香族環集合は芳香族炭化水素環集合または芳香族炭化水素とチオフエンの混合環集合である。

【0034】無置換の Ar₂ について、代表的具体例を示せば次のようなものであるが、これらに限定されるものではない。

30 【0035】

【化10】



【0036】置換した Ar_2 の場合、 Ar_2 が有することができる置換基は、前記 $R_1 \sim R_8$ で定義した置換可能な基と同義の基であり、好ましい置換基はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ジアルキルアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、又はジアリールアミノ基である。好ましい Ar_2 は、無置換か前記の好ましい置換基を有するベンゼン、ナフタレン、アントラセン、トリアジン以外の芳香族複素環から、または芳香族環集合から誘導される3ないし4個の基であり、特に好ましくは無置換のベンゼン、芳香族炭化水素環集合、または芳香族炭化水素とチオフェンとの混合環集合から誘導される3個の基である。

【0037】 Z_3 は、 Z_1 および Z_2 と同義の原子である。

【0038】 n は3または4の整数を表すが、好ましくは3を表す。一般式(II)は分子内に3または4個のベンゾオキサゾールもしくはベンゾチアゾールを有するが、それらが全て同一であっても互いに異なっても良い。

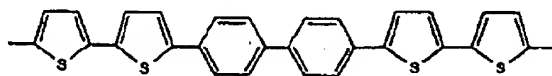
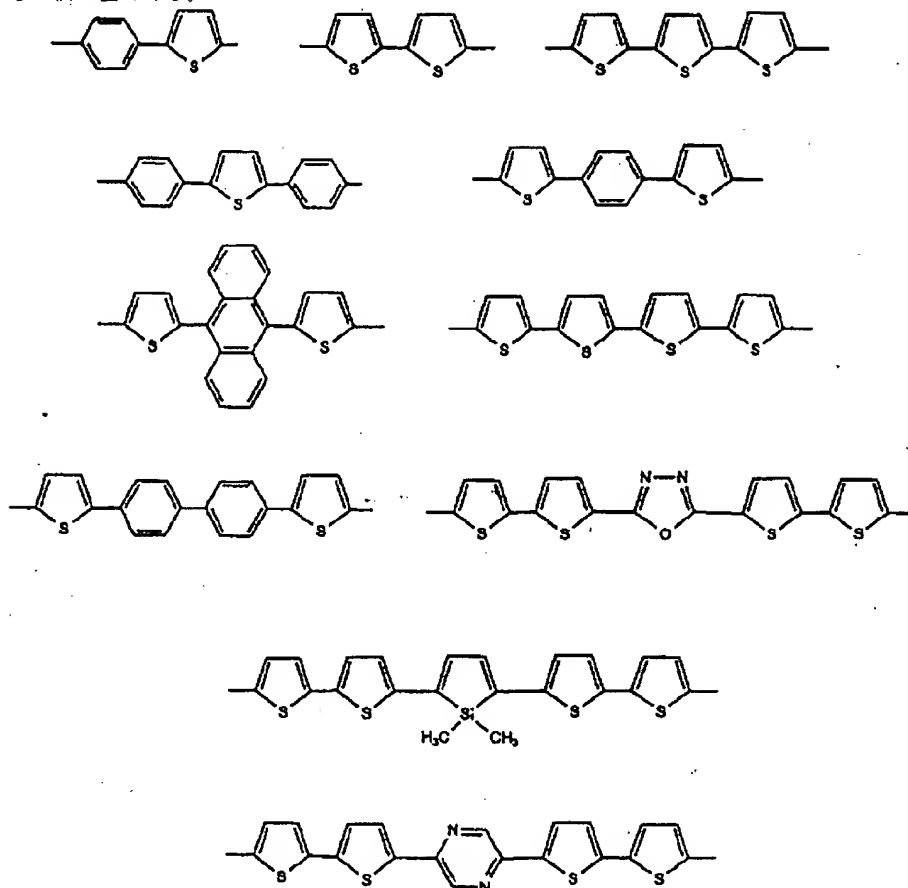
【0039】次に本発明の一般式(III)で表される化合物について詳しく説明する。一般式(III)における $R_{13} \sim R_{20}$ は水素原子または置換可能な基を表すが、置換可能な基について詳しく述べると、前記 $R_1 \sim R_8$ について説明した基と同義である。好ましい基についても同義である。

【0040】 Ar_3 は少なくとも一つの芳香族複素環を含む芳香族環集合から誘導される2個の基を表すが、詳しく説明すれば、チオフェン、フラン、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、トリアジンもしくはカルバゾールなどの芳香族複素環の少なくとも一つを含み、芳香族複素環以外の芳香族環はベンゼン、ナフタレンまたはアントラセンなどの芳香族炭化水素環である芳香族環集合から誘導される2個の基を表す。

【0041】 Ar_3 が置換基を有する場合、その置換基は、 $R_1 \sim R_8$ で定義した置換可能な基と同義の基であり、好ましい置換基はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ジアルキルアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、又はジアリールア

【0042】無置換の A_{r3} について、代表的具体例を示せば次のようなものであるが、これらに限定されるものではない。

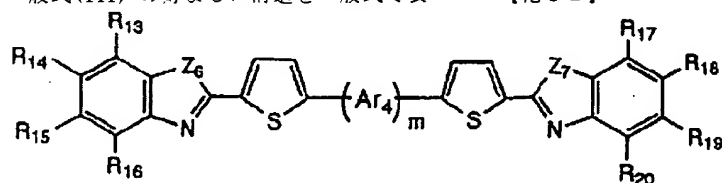
【化 1 1】



せば、下記 (VI) である。

【0046】

【化 1 2】



一般式 (VI)

れる化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

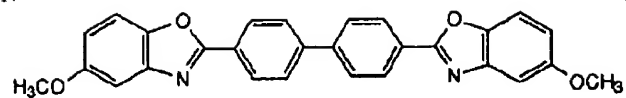
【化 1 3】

【0048】次に本発明の一般式（I）～（VI）で表さ

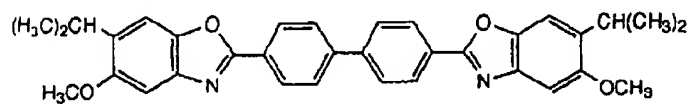
17

18

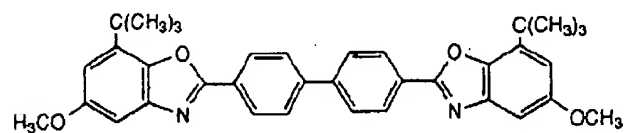
(1)



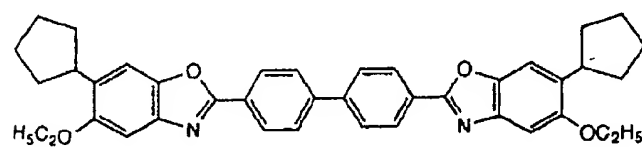
(2)



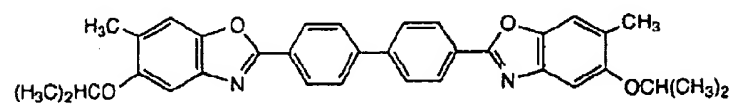
(3)



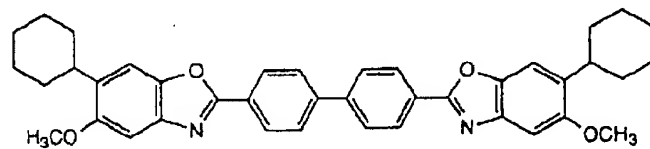
(4)



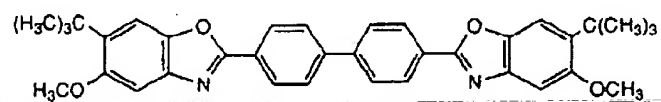
(5)

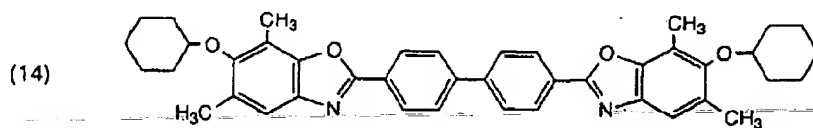
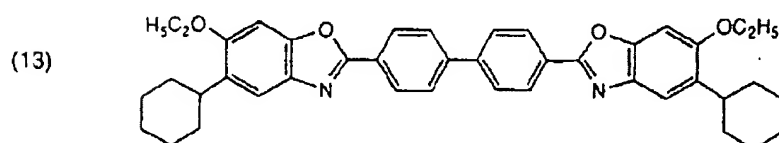
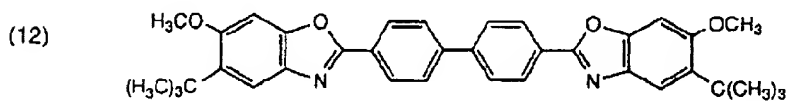
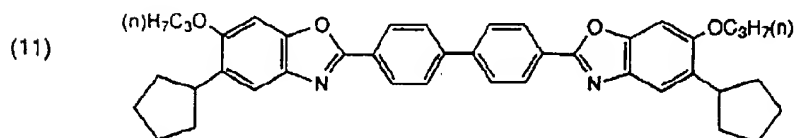
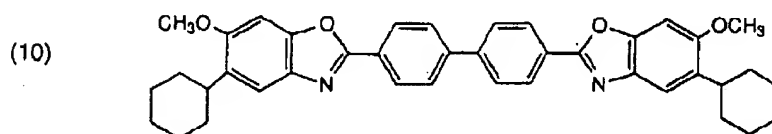
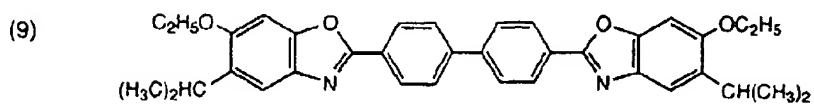
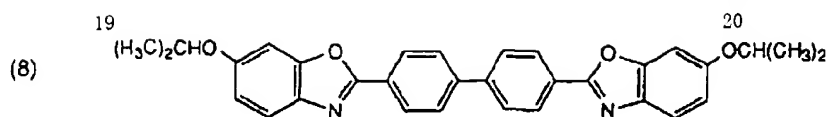


(6)



(7)

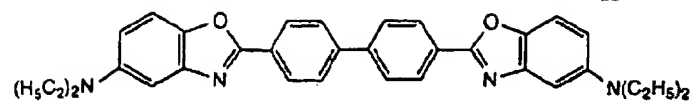




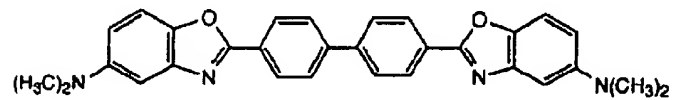
21

22

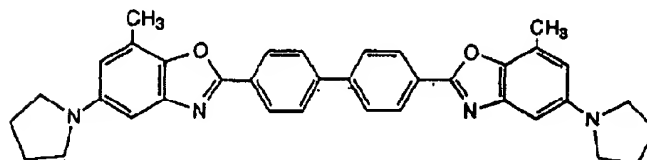
(15)



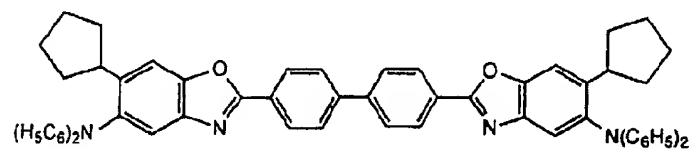
(16)



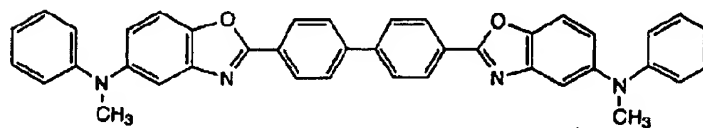
(17)



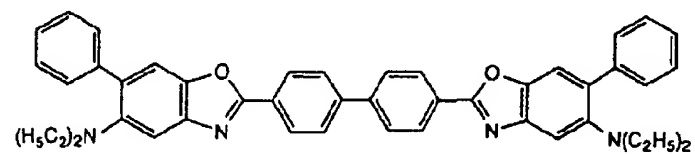
(18)



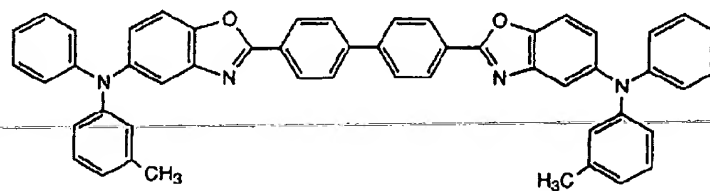
(19)

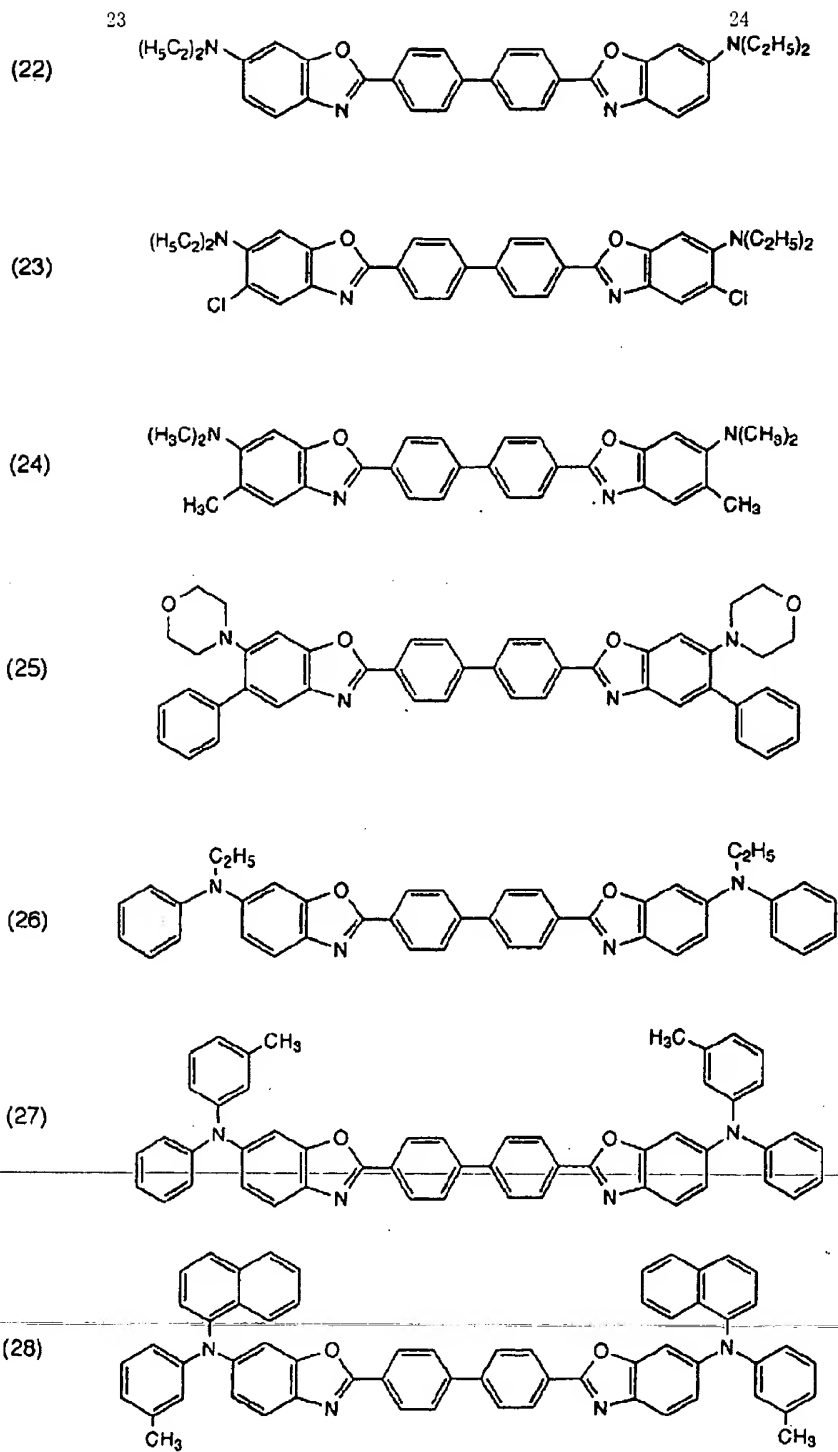


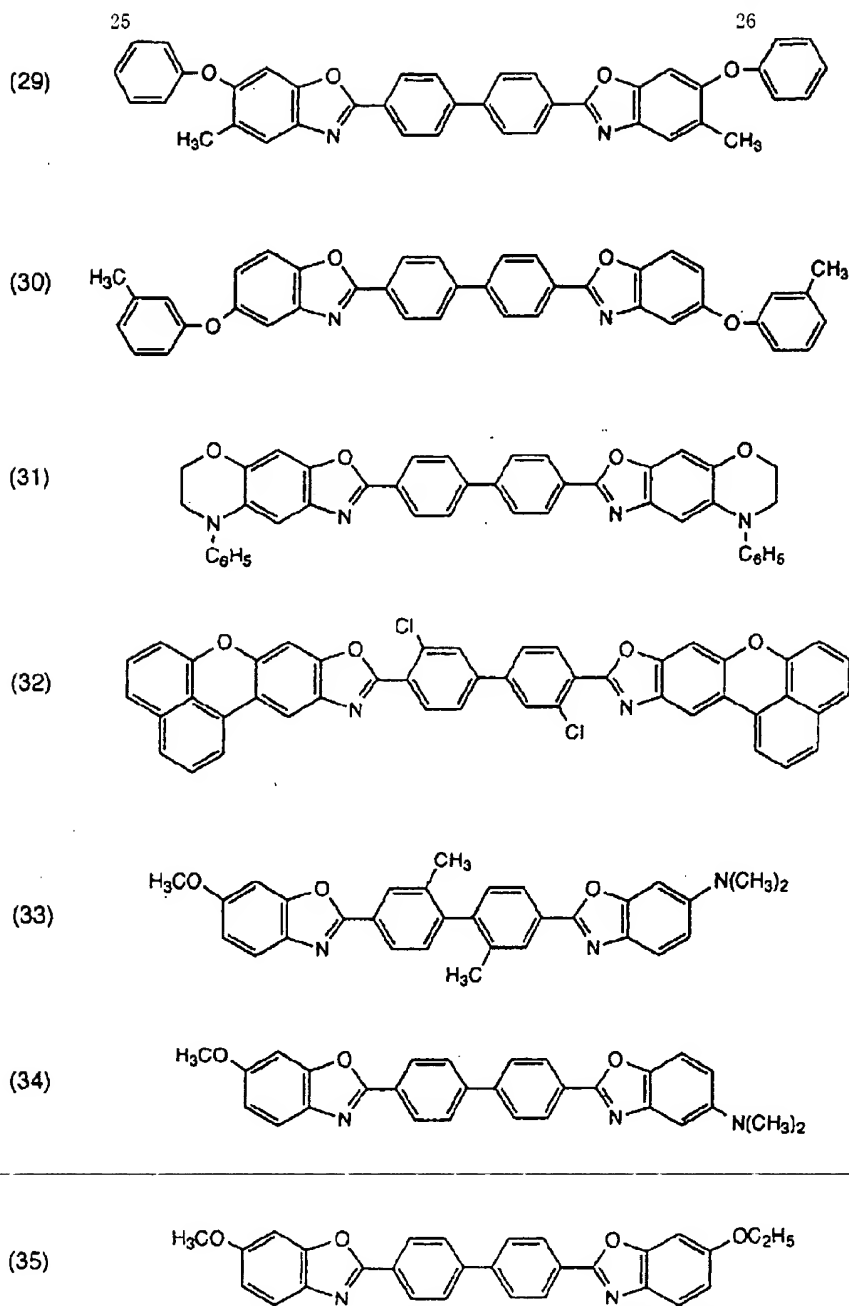
(20)



(21)



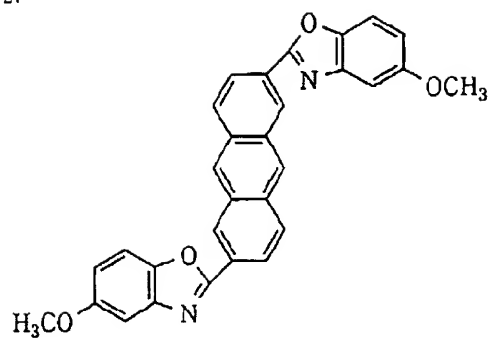




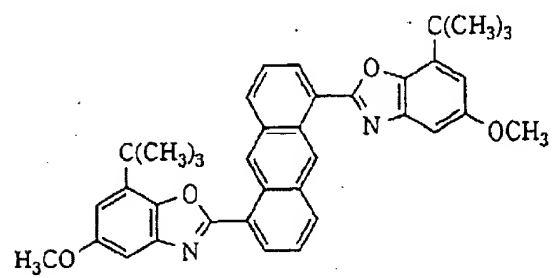
(15)

27

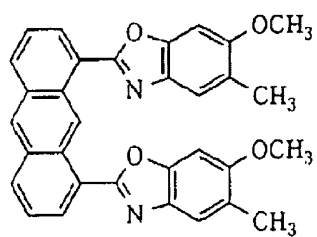
(36)



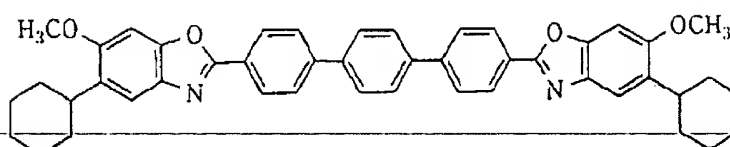
(37)



(38)

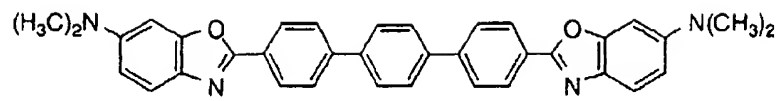


(39)

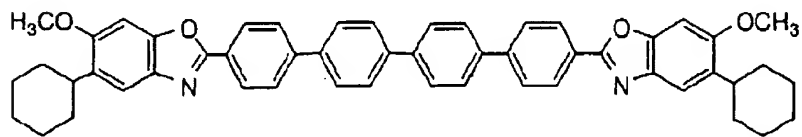


【0055】

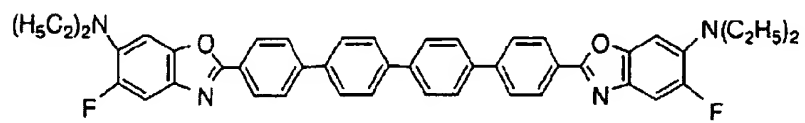
【化19】

29
(40)

(41)



(42)



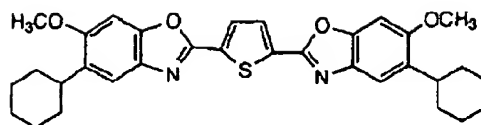
【 0 0 5 6 】

【 化 2 0 】

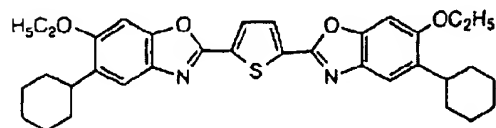
31

32

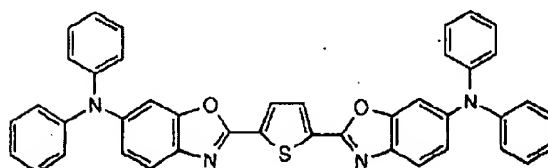
(43)



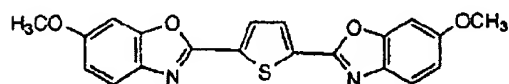
(44)



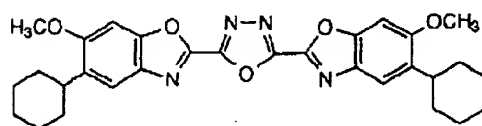
(45)



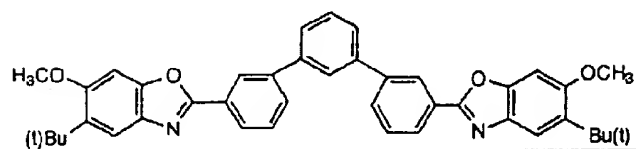
(46)



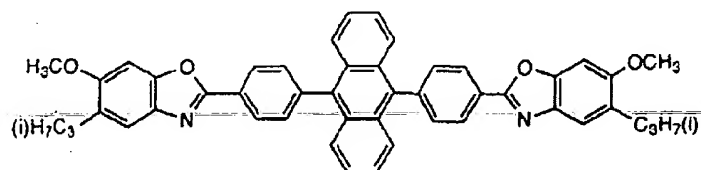
(47)

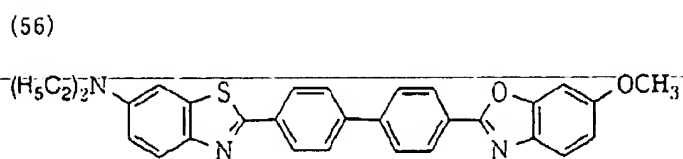
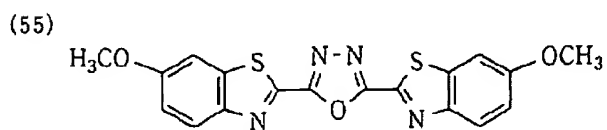
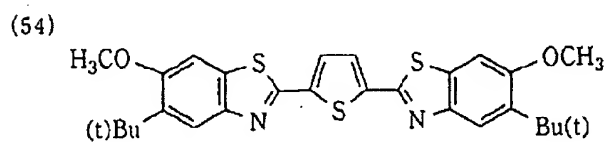
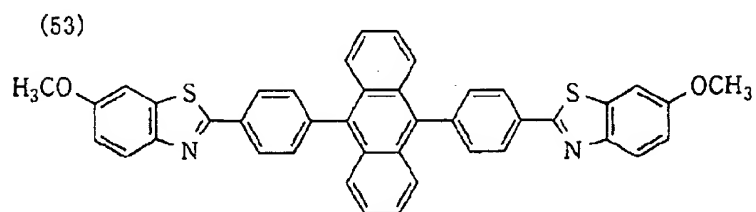
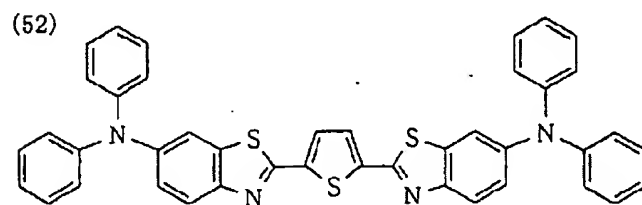
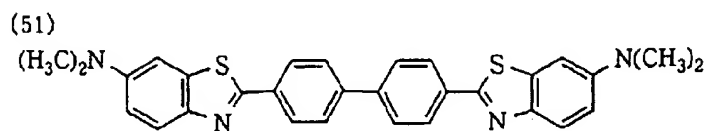
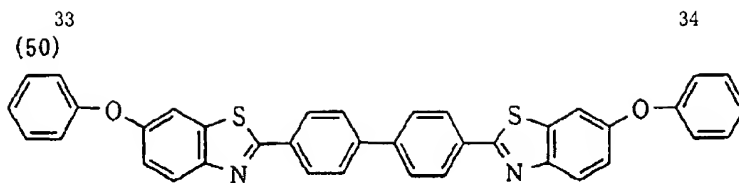


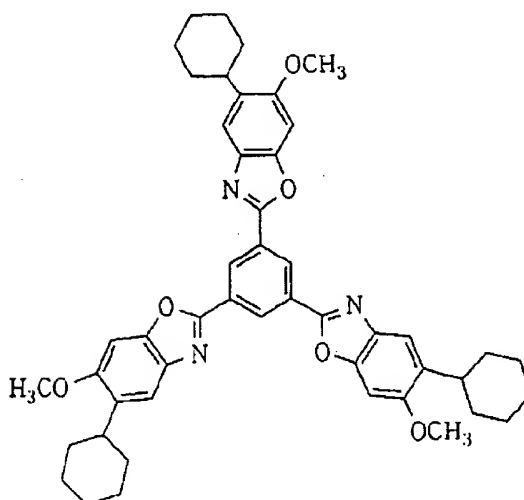
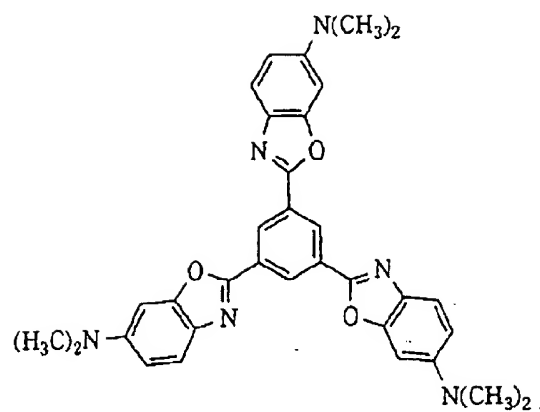
(48)



(49)





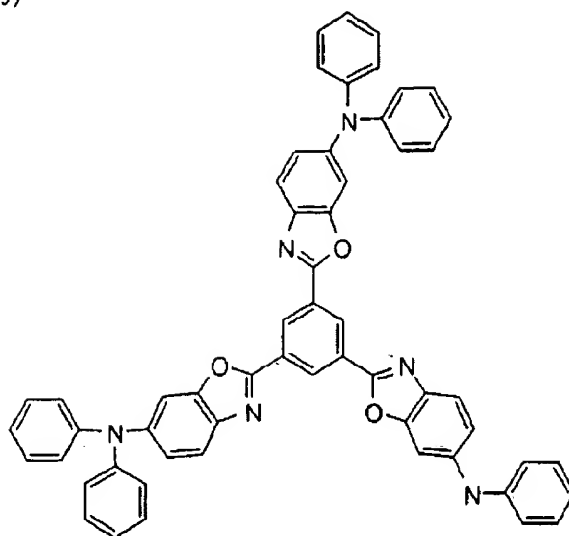


(20)

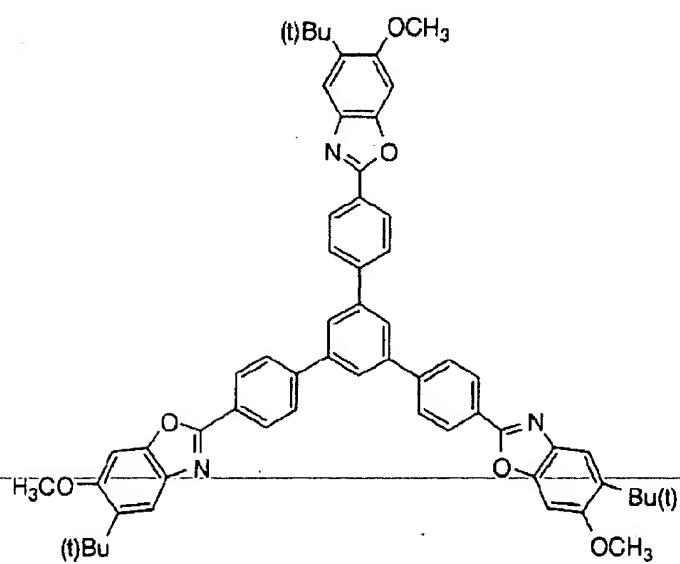
特開平 1 1 - 3 4 5 6 8 6

37
(59)

38



(60)

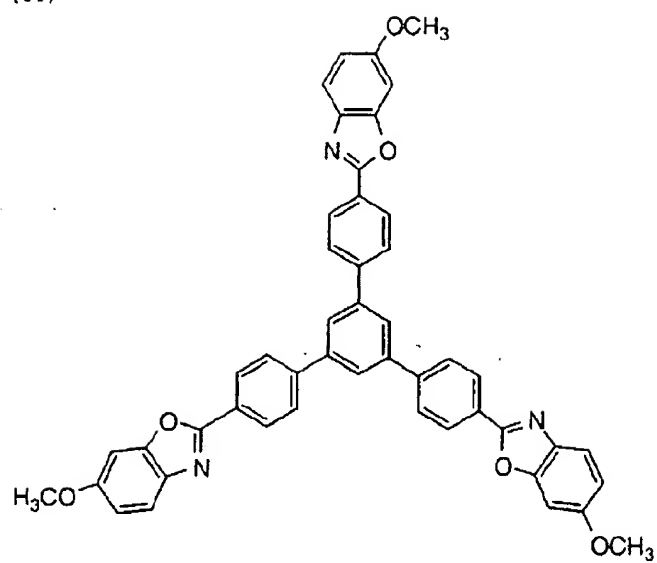


【 0 0 6 0 】

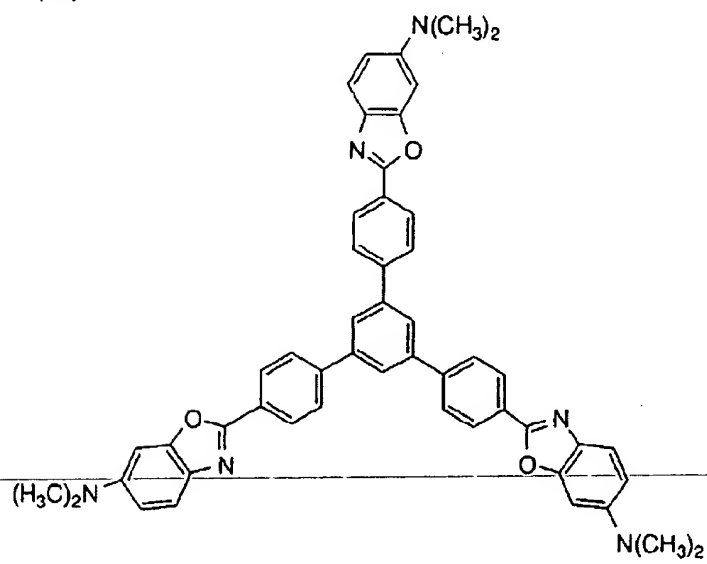
【 化 2 4 】

39
(61)

40



(62)



【0061】

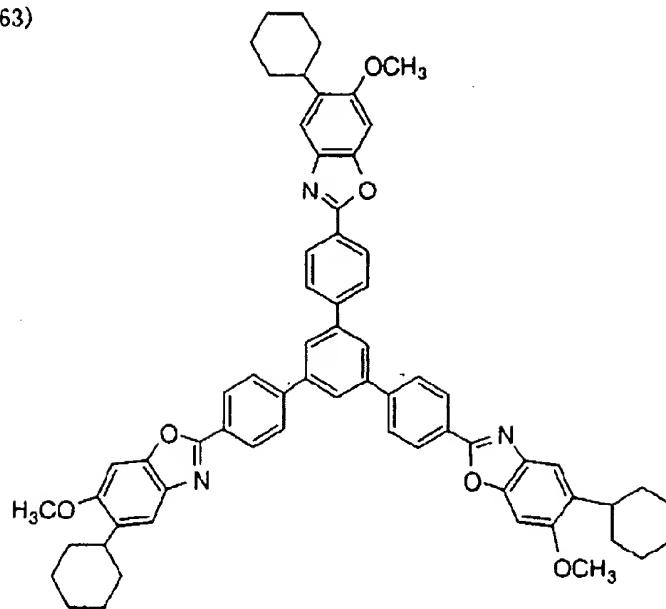
【化25】

(22)

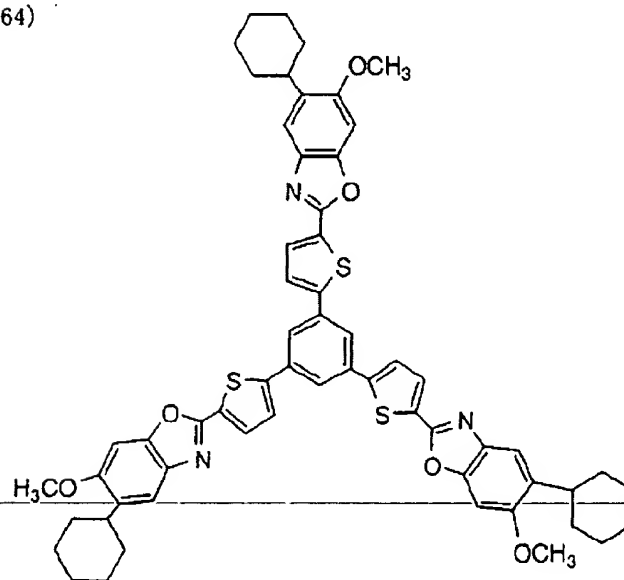
特開平 1 1 - 3 4 5 6 8 6

41
(63)

42



(64)

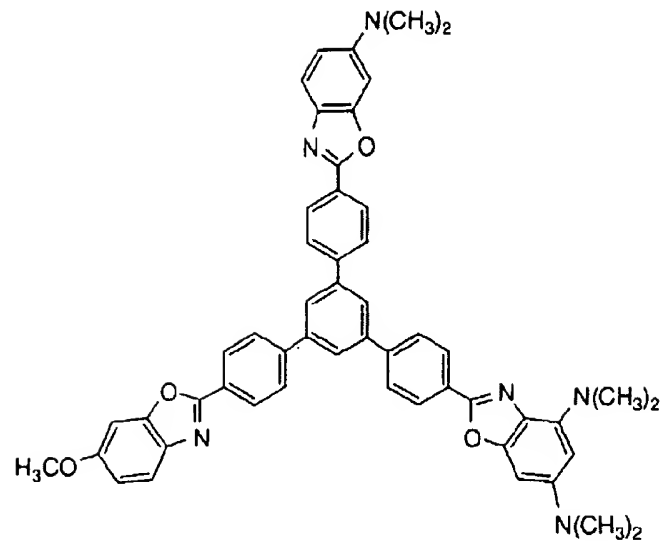


【 0 0 6 2 】

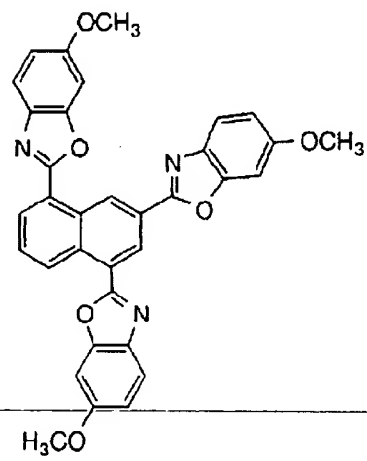
【 化 2 6 】

43
(65)

44

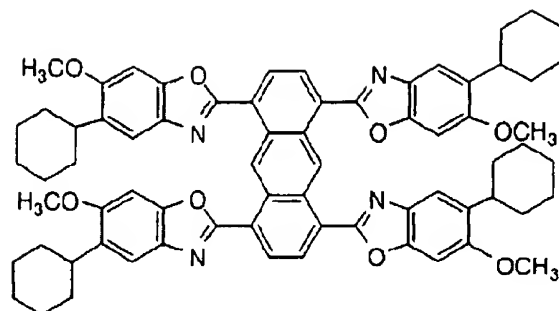


(66)



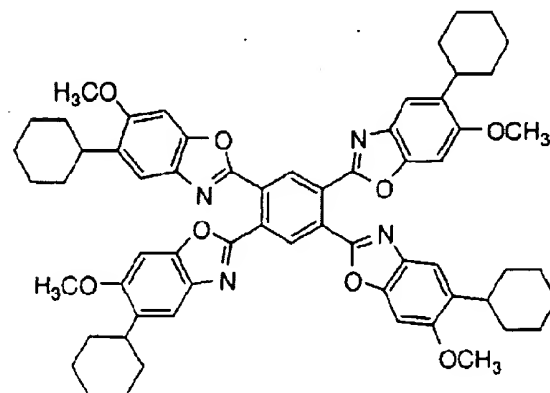
【 0 0 6 3 】

【 化 2 7 】

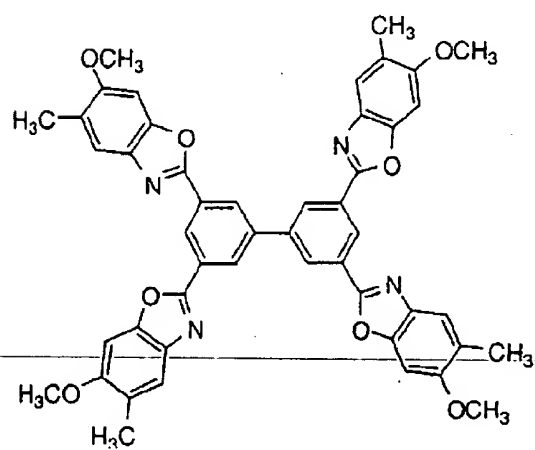
45
(67)

46

(68)



(69)

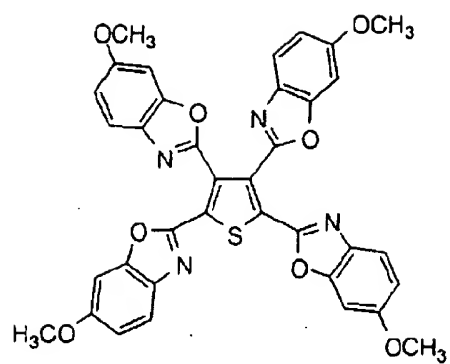


【0064】

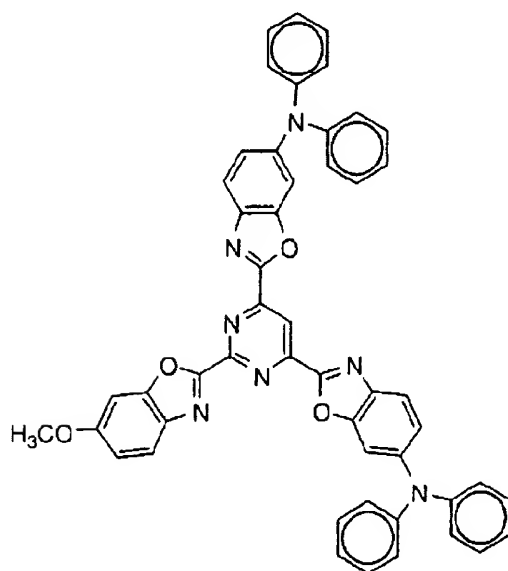
【化28】

47
(70)

48



(71)

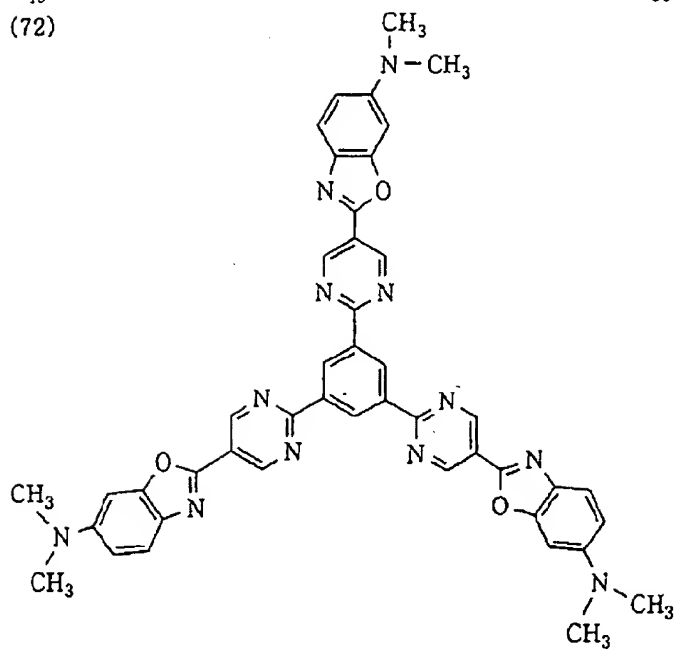


【0065】

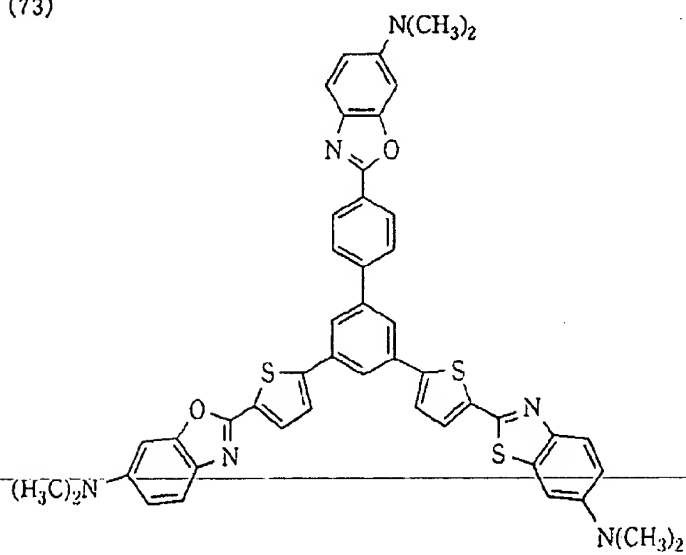
【化29】

49
(72)

50



(73)



【0066】

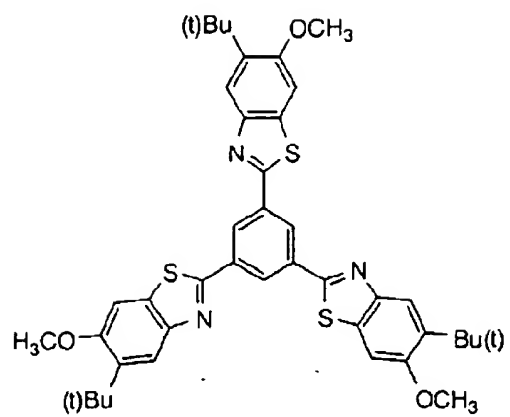
【化30】

(27)

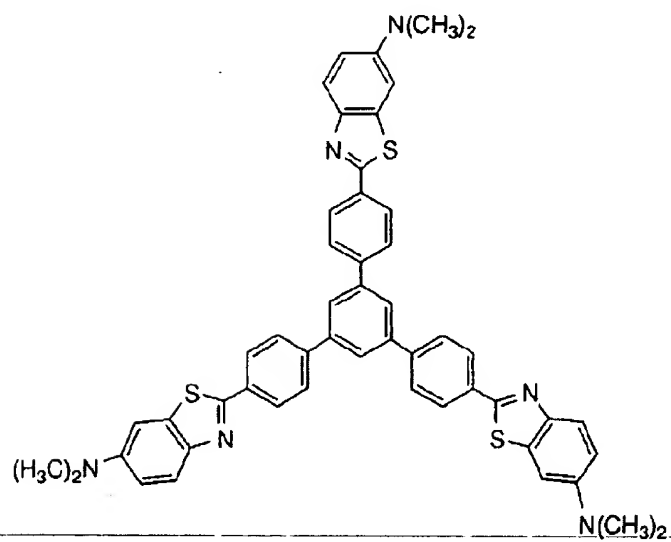
特開平 1 1 - 3 4 5 6 8 6

51
(74)

52



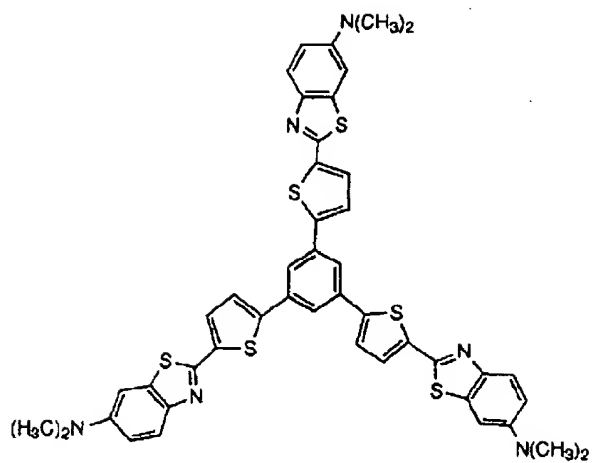
(75)



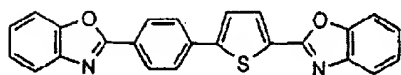
[0 0 6 7]

[化 3 1]

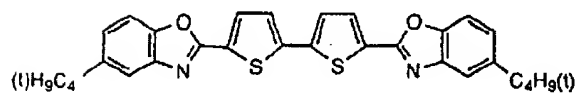
(76)



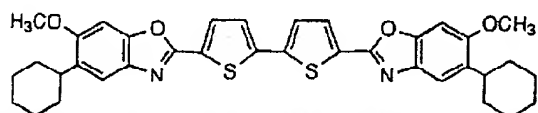
(77)



(78)



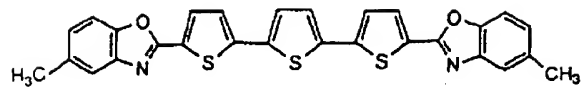
(79)



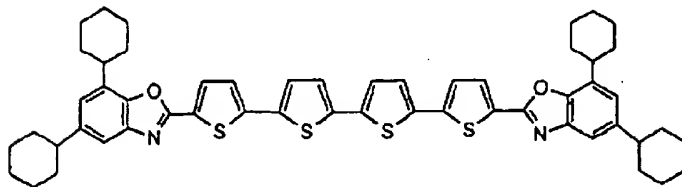
55

56

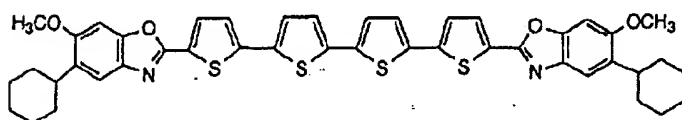
(60)



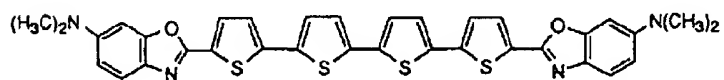
(81)



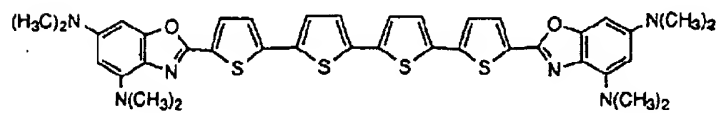
(82)



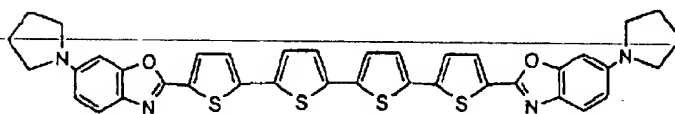
(83)



(84)



(85)

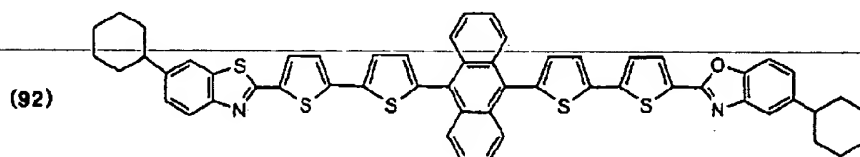
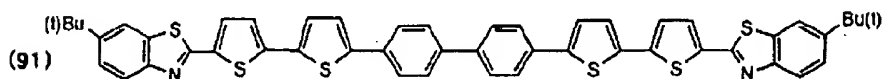
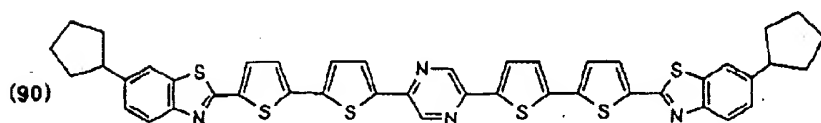
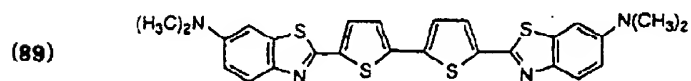
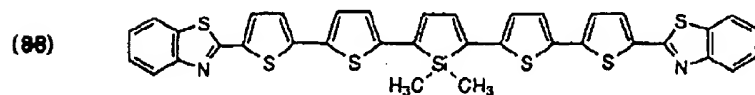
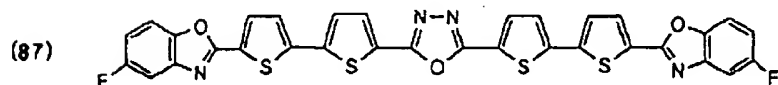
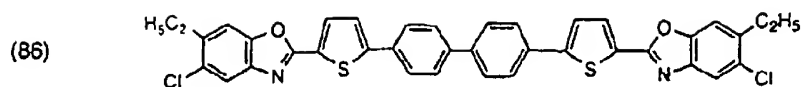


【 0 0 6 9 】

【 化 3 3 】

57

58



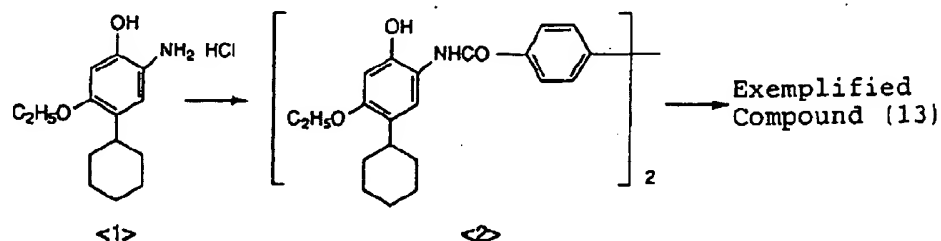
【0070】一般式(I)～(VI)で表される本発明の化合物は、特公昭44-23025号、米国特許3,449,257号、J. Am. Chem. Soc., 94, 2414 (1972)、特公昭48-8842号、特開昭53-6331号、Helv. Chim. Acta, 63, 413 (1980)、またはLiebigs

Ann. Chem., 1423 (1982)、などに示される方法を応用して合成することができる。代表的合成例を以下に示す。

【0071】(合成例1) 例示化合物(13)の合成

【0072】

【化34】



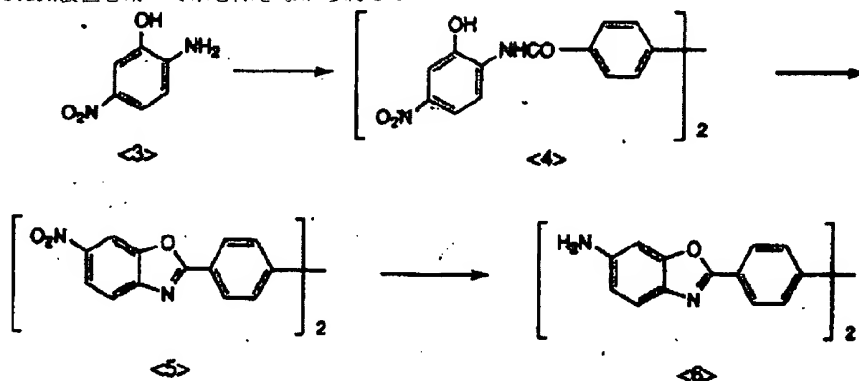
【0073】 4, 4'-ビフェニルジカルボニルクロリド 2.3g (8.4mmol) のアセトニトリル (100ml) 溶液を室温下攪拌し、その中に 2-アミノ-4-シクロヘキシル-5-エトキシフェノール塩酸塩、〈1〉 (特開昭56-100, 771号記載の方法をもとに合成) 5.0g (18.4mmol) を加えた。次にトリエチルアミン 3.7ml (26.9mmol) を滴下し、その後約2時間加熱還流した。室温に戻し、水を加えて析出した薄茶色の結晶を吸引濾過し、メタノールで十分に洗浄した。この結晶はアミド体、〈2〉であり、収量は4.3g (75.7%) であった。〈2〉、4.0g (5.9mmol) と、p-トルエンスルホン酸一水和物 3.3g (17.3mmol) のトルエン (100ml) 溶液をDean-Stark装置を用いて水を除きながら約16

時間加熱還流した。その後室温まで放冷すると、結晶が析出した。結晶を吸引濾過し、トルエンで洗浄すると、黄色結晶が得られた。この結晶をビーカーに移し、飽和の炭酸水素ナトリウム水溶液を加え攪拌して再度吸引濾過・水洗浄し、その後乾燥すると、例示化合物 (13) がやや黄緑がかった淡黄色結晶として2.1g (55%) 得られた。融点259~260℃ (テトラヒドロフランより再結晶)。

【0074】 (合成例2) 例示化合物 (22) の合成

【0075】

【化35】



→ Exemplified Compound (22)

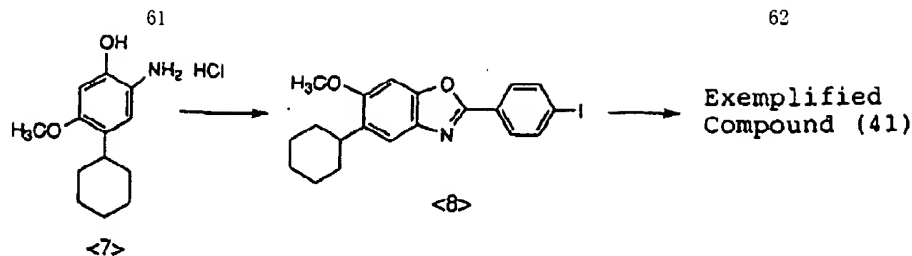
【0076】 2-アミノ-5-ニトロフェノール、〈3〉、12.1g (78.8mmol) のアセトニトリル (100ml) 溶液に、室温下4, 4'-ビフェニルジカルボン酸クロリド、10.0g (35.8mmol) を加え攪拌した。その中にトリエチルアミン、8.0g (78.8mmol) を滴下し、その後約2時間攪拌した。析出した結晶を濾過し、アセトニトリルで洗浄・乾燥すると、〈4〉の黄色結晶を17.0g (92.3%) 得ることができた。〈4〉、15.0g にDMI (1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン) 200ml とトルエン100ml を加え、更にその中にp-トルエンスルホン酸一水塩、16.6g (87.5mmol) を加え約15時間加熱還流した。加熱還流中、Dean-Stark装置を使って水を除去した。室温に戻した後析出した結晶を濾過・乾燥することにより〈5〉の黄色粉末結晶を12.1g (76.5%) 得た。還元鉄5.8g (105mmol) をイソプロパノール100ml に入れ、その中に塩化アンモニウム0.6g (10.5mmol) と水30ml を加えて約30分加熱還流した。加熱還流を一時止め、〈5〉を5.0g (10.5mmol) 反応液に添加し、更にDMF (N, N-ジメチルホルムアミ

ド) を300ml 加えた。そして約6時間加熱還流し、約50℃ぐらいに冷やした後セライトを使用して不溶物を濾過した。濾液をエバポレーターで濃縮し、イソプロパノールと水を除去して得られた〈6〉を含む残渣に、ヨードエタン50g (320mmol) と炭酸カリウム20g (145mmol) を加え、65~75℃で約20時間反応した。反応液にクロロホルムと水を加え、セライト濾過後抽出操作を行った。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濾過濃縮すると結晶性の化合物を得た。その中にメタノールを入れかき混ぜた後、吸引濾過することにより、例示化合物 (22) を主成分とする黄色結晶を3.8g得た。それをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (クロロホルムにて溶出) で精製し、引き続きテトラヒドロフランで再結晶することにより、純粋な例示化合物 (22) を2.0g (35.9%) 得ることができた。融点232~233℃。

【0077】 (合成例3) 例示化合物 (41) の合成

【0078】

【化36】



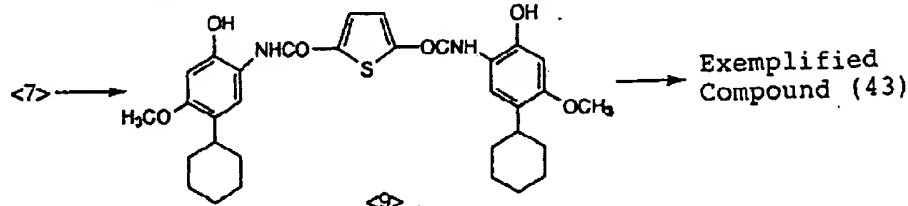
【0079】4-ヨード安息香酸17.3g(70mmol)をNMP(N-メチルピロリドン)100mlに溶かし、約10℃に氷水にて冷却撹拌した。その中に、塩化チオニル5.9ml(81mmol)を滴下し、滴下後約2時間撹拌した。次に反応液中に<7>を15.0g(58mmol)加え、約2時間撹拌した。反応液に水を加え、クロロホルム抽出を2回行い、合わせた抽出液を水酸化ナトリウムの水溶液(〜pH8)と飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濾過・濃縮を行った。NMPを含む濃縮液にトルエン100mlとp-トルエンスルホン酸一水和物2.2g(12mmol)を加え、Dean-Stark装置を用いてトルエンを除きながら脱水した。トルエンの大部分が除かれたら、クロロベンゼンを100ml加え約15時間加熱還流した。反応液に水とクロロホルムを加え、抽出操作を行い、得られた結晶性化合物にメタノールを加えて濾過すると、淡黄褐色の<8>

が21.6g(86.1%)得られた。<8>、5g(11.5mmol)、4,4'-ビフェニルジボロン酸1.4g(5.8mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム0.1g(0.087mmol)をフラスコに取り、その中に2Mの炭酸ナトリウム水溶液11.5ml(23mmol)とトルエン80mlを加え、窒素気流下加熱還流した。うまく混合しないためDMF90mlと水30mlを加え、約20時間加熱還流した。反応液を室温に戻し、水を加えると結晶が析出したので濾過し、メタノールで洗浄した。得られた結晶物を更にSoxhlet抽出器を用いてクロロホルム抽出すると例示化合物(41)を純粋な結晶として2.7g(61.4%)得ることができた。融点275〜276℃。

【0080】(合成例4)例示化合物(43)の合成

【0081】

【化37】



【0082】合成例3と同様にして、1,5-チオフェンジカルボン酸6.7g(38.8mmol)のNMP溶液に塩化チオニル3.4ml(46.6mmol)を反応させて酸クロリドとし、その中に<7>、20g(77.6mmol)を加えて室温下撹拌した。次にトリエチルアミン10.8ml(77.6mmol)を滴下し、約30分撹拌後約60℃に加熱し、更に約1時間反応した。その後室温に戻し水を加えて酢酸エチルで抽出した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後濃縮して得られた結晶性の残渣にクロロホルムを加え撹拌し、濾過・乾燥することにより<9>を黄色粉末結晶として15.7g(70%)得た。<9>は酢酸エチルとテトラヒドロフランに溶けるがクロロホルムにはほとんど溶けない。<9>、8.2g(14.2mmol)とp-トルエンスルホン酸一水和物0.54g(2.83mmol)のクロロベンゼン(150ml)溶液に10mlのDMIを加え約40時間加熱還流した。反応が遅かったので、途中0.54gのp-トルエンスルホン酸一水和物を2回加えた。反応液に水を加え、多めのクロロホルムで抽出し、無水硫酸マグネシウム乾燥・濃縮すると茶色の結晶が得られた。その結晶をクロロホルムに少し加熱して溶かし、多めのシリカゲルを用いてカラム精製を行った。得られたオレンジ色の結晶をクロロホルム/エタノール系溶媒で再結晶す

ることにより、例示化合物(43)を4.8g(62%)のオレンジ粉末結晶として得ることができた。融点276〜278℃。

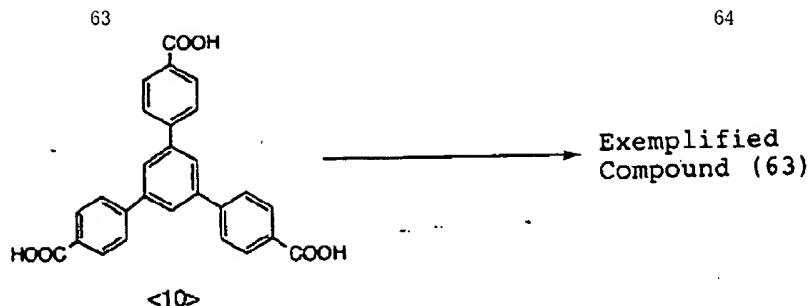
【0083】(合成例5)例示化合物(57)の合成

【0084】2-アミノ-5-ジメチルアミノ-4-tert-ブチルフェノール11.7g(76.9mmol)をNMP(100ml)に溶かし、その中に1,3,5-ベンゼントリカルボン酸クロリド6.8g(25.6mmol)を室温下加え、約1時間撹拌後一晩放置した。p-トルエンスルホン酸一水和物14.6g(76.9mmol)とトルエン100mlを加え、Dean-Stark装置を使って水を除きながら約15時間加熱還流した。一晩室温下放置すると結晶が析出し、メタノールを加え濾過・乾燥すると、無色の粉末結晶としてほぼ純粋な例示化合物(57)を14.7gを得た。それをテトラヒドロフラン/メタノール系溶媒で再結晶すると、純粋な例示化合物(57)を12.8g(89.5%)得ることができた。融点300℃以上。

【0085】(合成例6)例示化合物(63)の合成

【0086】

【化38】



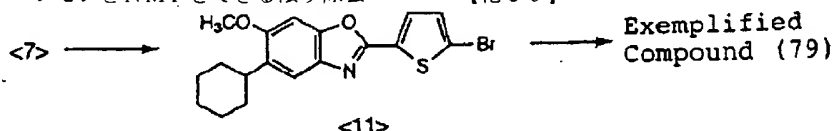
【0087】合成例3と同様にして、<10>、2.3g(5.2mmol)と塩化チオニル2.2g(18.7mmol)より酸クロリドを合成し、その中に<7>を4.8g(18.7mmol)加え、70~90℃に約10時間加熱した。その後室温で一晩放置した後、p-トルエンスルホン酸一水和物を0.7g(3.8mmol)とクロロベンゼン100mlを加え、約13時間加熱環流した。減圧下クロロベンゼンとNMPをできる限り除去

し、残さをシリカゲルクロマトグラフィで精製した後テトラヒドロフラン/エタノール溶媒系で再結晶することにより、例示化合物(63)を無色結晶として2.7g(52%)得ることができた。融点230~233℃。

【0088】(合成例7)例示化合物(79)の合成

【0089】

【化39】



【0090】4-ブロモチオフェン-2-カルボン酸10g(48mmol)のトルエン(100ml)溶液に塩化チオニル5.3ml(72mmol)を加え、約3時間加熱環流した。その後DMFを一滴加え、更に2時間加熱環流した。反応液を減圧濃縮後、<7>、12.4g(48mmol)とトルエン100mlとNMP50mlを加え、最初20℃で攪拌し、徐々に100℃加熱した。約30分加熱還流後、p-トルエンスルホン酸一水和物9.1g(48mmol)を添加し、Dean-Stark装置を用いて脱水しながら約10時間加熱環流した。室温に戻した後水を加え、クロロホルムで3回抽出し、無水硫酸マグネシウムで脱水後減圧濃縮することにより結晶性の化合物を得た。それにメタノールと酢酸エチルを加え、攪拌後濾過・乾燥することにより、ほぼ純粋な<11>を15.1g(80%)得ることができた。<11>、5.0g(12.7mmol)、ビストリエチルホスフィンニッケルクロリド200mg(0.5mmol)のNMP(50ml)溶液に、亜鉛830mg(12.2mmol)とヨウ化カリウム4.2g(25.4mmol)を加え、窒素気流下室温から約7-0℃に徐々に昇温した。7-0℃で約10時間攪拌後、反応液に水を加えクロロホルムで抽出操作を行い、乾燥・濃縮後シリカゲルカラムクロマトグラフィで精製し、テトラヒドロフラン/メタノール系溶媒から再結晶することにより、例示化合物(79)を1.4g(35%)得た。融点297~300℃。

【0091】本発明による有機化合物は単独で有機物層として形成することも可能であるが、溶液中でも非常に強い蛍光を示すため、ホスト-ゲストシステムのゲスト側であるドーパントとしても有効に機能する。また、濃度消光が強い場合、数モル%以下の非常に薄い濃度でドーピングすることにより、他の有機化合物との混合層として用いられる。さらに本発明に例示した有機化合物材料を発光層として他の発光領域を有する有機化合物との積

層構造や混合層の積層構造、または高分子中に分散された構成でも使用することができる。また本発明の有機化合物と他の電子輸送性もしくは正孔輸送性を有する有機物層もしくは電子輸送性もしくは正孔輸送性を有する発光領域を有する発光材料との積層構造もしくは混合層、またはそれらを高分子中に分散された構成でも使用することができる。本発明の構成は、基板上に少なくとも正孔を注入する陽極と、少なくとも1層の有機化合物層、電子を注入する陰極を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子の構成であるが、有機化合物層は発光領域を有することが必要であり、発光層のみで有機エレクトロルミネッセンス素子が構成される場合、本発明による有機化合物は発光層中に含有され、発光に寄与する。また、発光層に正孔の輸送性が足りない場合、正孔輸送層をITOとの間に設けたり、電子の輸送性が足りない場合、陰極との間に電子輸送層を設ける積層構造を選択することもできる。その場合本発明による有機化合物は正孔輸送層、電子輸送層中にも混合することができる。さらに発光層に正孔、電子の輸送性を有する材料を混合した構造も選択できる。その場合も本発明による有機化合物を混合することができる。正孔、電子を効率よく注入し再結合させる点から一般的に有機エレクトロルミネッセンス素子は、各層に機能を分担させる積層構造を取る。以下に各層に用いられる材料を示す。

【0092】正孔輸送材料としてはN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン(TPD)等の芳香族ジアミン化合物が一般的に用いられるが、他に用いられる物として特開平4-129191号公報、特開平4-255692号公報、特開平4-132189号公報に記載されているような、ボルヒン、テトラフェニル

ボルヒン銅、フタロシアニン、銅フタロシアニン、チタニウムフタロシアニンオキサイド等のボルフィリン化合物、1, 1-ビス〔4-(ジ-*p*-トリルアミノ)フェニル〕シクロヘキサン、4, 4', 4'-トリメチルトリフェニルアミン、N, N, N', N'-テトラキス(*p*-トリル)-*p*-フェニレンジアミン、1-(N, N-ジ-*p*-トリルアミノ)ナフタレン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)-2, 2'-ジメチルトリフェニルメタン、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノビフェニル、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ-*m*-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル、N-フェニルカルバゾール等の芳香族三級アミン、4-ジ-*p*-トリルアミノスチルベン、4-(ジ-*p*-トリルアミノ)-4'-[4-ジ-*p*-トリルアミノ]スチルベン等のスチルベン化合物、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ボリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、シラザン誘導体、ポリシラン系アニリン系共重合体、高分子オリゴマー、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリディン系化合物、ポリ3-メチルチオフェン等が挙げられる。またポリカーボネート等の高分子中に分散させた、高分子分散系としても用いられる。

【0093】また本発明の有機化合物は蛍光を示す有機材料とドーピング法によりゲスト-ホストシステムによる発光層を形成することが可能である。本発明の有機化合物をドーパントとして発光層の一部として混合層として用いられる例としてはAlq等の電子輸送性を有する発光材料が用いられる。Alqは優れた成膜性と電子輸送性を有し、発光層として用いたり、発光層と陰極との間に電子輸送層として挿入したり、発光層と混合層を形成する事が出来る。また有機エレクトロルミネッセンス素子の発光材料として用いられる物も多くは電子輸送性を有し、電子輸送層もしくは混合層として本発明の有機化合物と組み合わせることが出来る。すなわち特開平4-255692号公報に記載されているような、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系等の蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物、スチリルベンゼン系化合物等を挙げることができる。その代表例としては、2, 5-ビス(5, 7-ジ-*t*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)-1, 3, 4-チアジアゾール、4, 4'-ビス(5, 7-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベン、4, 4'-ビス[5, 7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル]スチルベン、2, 5-ビス(5, 7-ジ-*t*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフェン、2, 5-ビス〔5- α 、 α -ジメチルベンジル〕

-2-ベンゾオキサゾリル)チオフェン、2, 5-ビス〔5, 7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル〕-3, 4-ジヒエニルチオフェン、2, 5-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフェン、4, 4'-ビス(2-ベンゾオキサゾリル)ビフェニル、5-メチル-2-[2-[4-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)フェニル]ビニル]ベンゾオキサゾール、2-[2-(4-クロロフェニル)ビニル]ナフト[1, 2-*d*]オキサゾールなどのベンゾオキサゾール系、2, 2'-*p*-フェニレンジビニレン)-ビスベンゾチアゾールなどのベンゾチアゾール系、2-[2-[4-(2-ベンゾイミダゾリル)フェニル]ビニル]ベンゾイミダゾール、2-[2-(4-カルボキシフェニル)ビニル]ベンゾイミダゾールなどのベンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤が挙げられる。

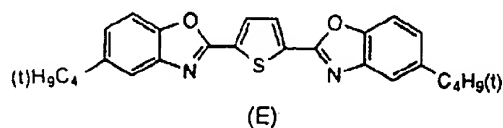
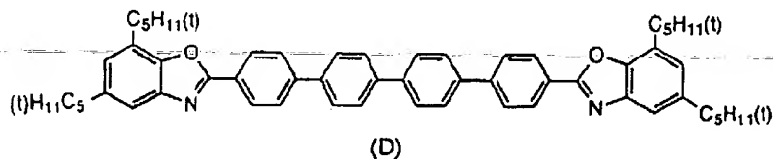
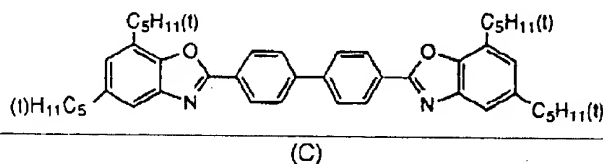
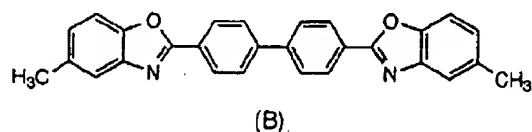
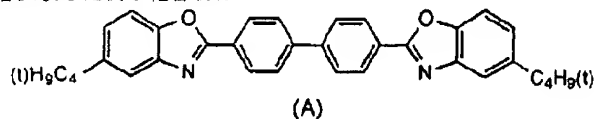
【0094】前記金属キレート化オキシノイドの例としては、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)マグネシウム、ビス(ベンゾ[f]-8-キノリノール)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノール)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、8-キノリノールリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノール)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノール)カルシウム、ポリ[亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリノニル)メタン]などの8-ヒドロキシキノリン系金属錯体やジリチウムエビンドリジオン等が挙げられる。スチリルベンゼン系化合物としては、1, 4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン、1, 4-(3-メチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-メチルスチリル)ベンゼン、ジスチリルベンゼン、1, 4-ビス(2-エチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-エチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(2-メチルスチリル)-2-メチルベンゼン等が挙げられる。また、ジスチルピラジン誘導体も用いられ、その代表例としては、2, 5-ビス(4-エチルスチリル)ピラジン、2, 5-ビス〔2-(1-ナフチル)ビニル〕ピラジン、2, 5-ビス(4-メトキシスチリル)ピラジン、2, 5-ビス〔2-(4-ビフェニル)ビニル〕ピラジン、2, 5-ビス〔2-(1-ピレニル)ビニル〕ピラジン等が挙げられる。さらに、ナフタルイミド誘導体、ペリレン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、スチリルアミン誘導体、あるいはクマリン系誘導体、芳香族ジメチリディン誘導体、さらに特開平4-132189号公報に記載されているような、アントラセン、サリチル酸塩、ピレン、コロネン等

も挙げられる。

【0095】また陰極材料としては仕事関数の低い金属もしくは合金が用いられ、Al、In、Mg、Ti、Mg/Ag合金、Al-Li合金等が用いられる。さらに陰極の上に蒸着やスパッタリング等もしくは塗布法により大気中の酸素や水分の影響を遮断するための封止膜を設ける場合もある。その材料として、SiO、SiO₂、Al₂O₃等の無機酸化物、熱硬化性、光硬化性の樹脂や封止効果のあるシラン系の高分子材料等が挙げられる。

【0096】次に本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子について、実施例を用いて、具体的に説明する。

【実施例】（実施例1）アセトン中で超音波洗浄を5分間行い、乾燥圧縮空気により乾燥させたITO基板（旭硝子社製、シート抵抗15Ω）上に本発明の化合物を真空中（ 3×10^{-6} torr）で加熱ボードより蒸着を行い、基板上に100nm堆積させた。蒸着試験した例示化合物は



（表1）中に示す。各例示化合物について、蒸着後取り出して目視により蒸着膜の観察を行った。綿棒等によりこすり、密着性の評価を行い、膜が均一かつ緻密に形成されているかを顕微鏡等により官能評価により成膜性を評価した。また、成膜後、蒸着膜はその後大気中（20℃、40%）に放置し30日後に表面を観察し、蒸着膜の安定性を評価した。評価結果を（表1）に示す。次に、比較例として化合物を特開昭59-194393号（コダック）、もしくは特開平5-343184号（富士ゼロックス）に記載の化合物規定に包含される下記化合物（A）～（E）に換える以外は同様にして蒸着膜を作成し、同様の評価を行った。評価結果を（表2）に示す。比較例に比べて、本発明の例示化合物の蒸着膜が安定性が高いことがわかる。

【0097】

【化40】

【0098】

【表1】

表 1

	成膜直後	大気中 30 日放置
例示化合物 (5)	密着性若干不足、均一膜、△	変化せず
例示化合物 (10)	密着性良好、均一、緻密膜、○	変化せず
例示化合物 (13)	密着性良好、均一、緻密膜、○	変化せず
例示化合物 (15)	密着性若干不足、均一膜、△	変化せず
例示化合物 (22)	密着性若干不足、均一膜、△	変化せず
例示化合物 (41)	密着性良好、均一、緻密膜、○	変化せず
例示化合物 (43)	密着性良好、均一、緻密膜、○	変化せず
例示化合物 (50)	密着性良好、均一、緻密膜、○	変化せず
例示化合物 (57)	密着性良好、均一、緻密膜、○	変化せず
例示化合物 (58)	密着性良好、均一、緻密膜、○	変化せず
例示化合物 (59)	密着性良好、均一、緻密膜、○	変化せず
例示化合物 (60)	密着性良好、均一、緻密膜、○	変化せず
例示化合物 (62)	密着性良好、均一、緻密膜、○	変化せず
例示化合物 (63)	密着性良好、均一、緻密膜、○	変化せず
例示化合物 (79)	密着性良好、均一、緻密膜、○	変化せず
例示化合物 (82)	密着性良好、均一、緻密膜、○	変化せず

【0099】

【表 2】

表 2

	成膜直後	大気中 30 日放置
化合物 (A)	密着性なし、不均一膜、×	全面結晶化
化合物 (B)	密着性なし、不均一膜、×	全面結晶化
化合物 (C)	密着性若干不足、均一膜、△	一部結晶化
化合物 (D)	密着性若干不足、均一膜、△	一部結晶化
化合物 (E)	密着性若干不足、均一膜、△	一部結晶化

【0100】（実施例 2）次に本発明の例示化合物について、蛍光特性を測定した。まず、希薄溶液中の蛍光スペクトルを測定するため、例示化合物を各々クロロホルムに溶かし込み、例示化合物が 2×10^{-5} モル % / 1 の稀薄溶液になるように調合し、それを石英セルに入れた試料を用意した。また蒸着膜での蛍光スペクトルを測定するため、アセトン中で超音波洗浄を 5 分間行い、乾燥圧縮空気により乾燥させた石英基板上に例示化合物を真空中 (3×10^{-6} torr) で加熱ボードより蒸着を行い、基板上に 100nm 堆積させた試料を用意した。用意した試料は各々蛍光分光測定装置（パーキンエルマー社製 LS-50B）にセットし蛍光特性を測定した。また、蛍光強度を比較するために、蛍光測定を一定にして比較した。溶液測定は励起側、蛍光側の各スリットの絞りを 5 とし、蛍光側には 15% の減光フィルターを設置して

測定した。蒸着膜の測定は励起側、蛍光側の各スリットを 5 にし、減光フィルターは設置しなかった。蛍光ピークの強度（Intensity）は最高 1000 まででそれ以上はオーバーレンジとなる。オーバーレンジになる材料に関しては絞りをさらに絞ってスペクトルを測定した。溶液および薄膜での蛍光特性の測定結果を（表 3）に示す。比較例として、上記と同様の方法で前記化合物（A）～（E）を用いて試料を作成し、蛍光特性を測定した。測定結果を（表 4）に示す。本発明の例示化合物は、比較例の化合物と比べて溶液、薄膜状態でいずれも非常に強い蛍光を示した。これは、単独膜での発光層として、もしくは他の化合物中に希薄濃度ドープした構成でも有用であることを示す。

【0101】

【表 3】

表 3

	溶液中の蛍光特性 (発光ピーク値)			蛍光強度 (Int.)	蒸着膜の蛍光特性 (発光ピーク値)			蛍光強度 (Int.)
	励起波長 (nm)	発光波長 (nm)	半値幅 (nm)		励起波長 (nm)	発光波長 (nm)	半値幅 (nm)	
例示化合物 (5)	357	430	59	530	333	445	57	480
例示化合物 (10)	388	415	59	580	347	451	73	720
例示化合物 (13)	358	418	57	620	338	450	62	700
例示化合物 (15)	396	515	62	1000 以上	398	507	60	780
例示化合物 (22)	441	492	61	1000 以上	396	505	54	880
例示化合物 (41)	385	406	45	1000 以上	396	453	38	940
例示化合物 (43)	434	471	55	1000 以上	387	483	66	650
例示化合物 (57)	390	416	60	700	350	455	75	750
例示化合物 (63)	385	414	52	780	389	432	61	730

【0102】

【表 4】

表 4

	溶液中の蛍光特性 (発光ピーク値)			蛍光強度 (Int.)	蒸着膜の蛍光特性 (発光ピーク値)			蛍光強度 (Int.)
	励起波長 (nm)	発光波長 (nm)	半値幅 (nm)		励起波長 (nm)	発光波長 (nm)	半値幅 (nm)	
化合物(A)	338	385	52	190	331	423	48	170
化合物(B)	338	405	50	250	396	432	54	180
化合物(C)	396	412	36	310	331	412	57	190
化合物(D)	337	397	42	380	330	430	55	250
化合物(E)	388	435	48	110	347	450	77	60

【0103】(実施例3) 本発明の例示化合物について、各々が発光層となるように有機エレクトロルミネッセンス素子を作成した。十分洗浄されたITO(旭硝子社製、シート抵抗15Ω)の上にTPD(トリケミカル研究所製)をタンタル製のボードより0.1~0.2nm/secの蒸着速度で50nm蒸着し、その上に(表5)中に示す各々の例示化合物をタンタル製のボードより0.1~0.2nm/secの蒸着速度で60nm蒸着した。さらにAl-Li(高純度化学社製)をLiの濃度15at%のAl-Li合金をタングステン製のボードより0.5nm/secの蒸着速度により200nmの膜厚で形成し有機エレクトロルミネッセンス素子を作成した。素子の輝度特性を比較するため、輝度の測定はトプコン社製のBM-8ルミネセントメーターにより測定し、また電源はケースレー社製ソースメジャーユニット236を用い、ITOに正極を、陰極に負極を接続し、素子の電圧、輝度、電流の各特性を測定した。さらに、素子の発光スペクトルは、パーキンエルマー社製L

S-50Bにより測定した。さらに素子の駆動寿命を調べるために、素子を定電流電源(ケースレー社製ソースメジャーユニット236)に接続し、素子の連続駆動試験を行った。駆動条件として、発光面積8mm²の素子を定電流駆動で初期輝度が100cd/m²になるように電流値を設定し、連続駆動試験を行った。素子が初期の輝度の半分になる時間を半減期として評価を行った。評価結果を(表5)に示す。比較例として、上記と同様の方法で前記化合物(A)~(E)を各々が発光層となるように有機エレクトロルミネッセンス素子を作成した。そして、同様にして素子の輝度特性および発光スペクトル測定と、駆動寿命を調べるための連続駆動試験を行った。評価結果を(表6)に示す。本発明の例示化合物を用いた素子は、輝度特性、駆動寿命が比較例のそれらを大幅に上回った。

【0104】

【表5】

表 5

例示化合物	素子構成	発光開始 電圧 (V)	10mA/cm ² 時の輝度 (cd/cm ²)	100mA/cm ² 時の輝度 (cd/cm ²)	発光スペクトル 特性		初期 100 (cd/cm ²) の半減期
					発光 ピーク (nm)	半値幅 (nm)	
例示化合物(10)	ITO/TPD/例示化合物(10) /Al-Li	4.0	380	2300	452	84	20 時間
例示化合物(13)	ITO/TPD/例示化合物(13) /Al-Li	6.0	300	2000	455	55	15 時間
例示化合物(41)	ITO/TPD/例示化合物(41) /Al-Li	4.0	380	2300	452	84	20 時間
例示化合物(43)	ITO/TPD/例示化合物(43) /Al-Li	7.0	280	2200	487	70	20 時間
例示化合物(57)	ITO/TPD/例示化合物(57) /Al-Li	6.0	350	2000	460	62	10 時間

【0105】

【表6】

表 6

例示化合物	素子構成	発光開始 電圧(V)	10mA/cm ² 時の輝度 (cd/cm ²)	100mA/cm ² 時の輝度 (cd/cm ²)	発光スペクトル 特性		初期 100 (cd/cm ²) の 半減期
					発光 ピーク (nm)	半値幅 (nm)	
化合物(A)	ITO/TPD/化合物(A)/Al-Li	発光せず	—	—	—	—	—
化合物(B)	ITO/TPD/化合物(B)/Al-Li	発光せず	—	—	—	—	—
化合物(C)	ITO/TPD/化合物(C)/Al-Li	6.0	120	850	495	62	50 分
化合物(D)	ITO/TPD/化合物(D)/Al-Li	6.0	160	1000	448	90	1 時間
化合物(E)	ITO/TPD/化合物(E)/Al-Li	10.0	80	600	523	75	10 分

【0106】（実施例4）本発明の例示化合物を発光層中のドーパントとして有機エレクトロルミネッセンス素子を作成した。ホスト材料はドーパントの励起波長とイオン化ポテンシャルの値を考慮し、適当なホスト材料を選択した。本発明による有機エレクトロルミネッセンス素子は有機化合物層中に本発明による有機化合物を少なくとも1つ含む構成のため、組み合わせる有機化合物は既知の公知例よりも選択できる。十分洗浄されたITO（旭硝子社製、シート抵抗15Ω）の上にTPD（トリケミカル研究所製）をタンタル製のボードより0.1～0.2nm/secの蒸着速度で50nm蒸着した。その上にドーパント材料の例示化合物（X）と同時にホスト材料（Y）を共蒸着法により形成した。例示化合物のドーパント材料（X）をタンタル製のボードより0.01～0.05nm/secで、また同時にホスト材料（Y）を0.5～2.5nm/secの蒸着速度でホスト材料の膜厚が20nmになるまで共蒸着を行った。蒸着速度の比はドーパント材料の例示化合物（X）がホスト材料（Y）中で0.5モル%になるように調整を行った。また共蒸着層の上にはさらにホスト材料を継続して40nm蒸着した。その上にさらにAl-Li（高純度化学社製）をLiの濃度15at%のAl-Li合金をタングステン製のボードより0.5nm/secの蒸着速度により200nmの膜厚で形成し、有機エレクトロ

ルミネッセンス素子を完成した。（表7）にドーパント材料（X）とホスト材料（Y）の組み合わせを示す。輝度の測定はトプコン社製のBM-8ルミネセントメーターにより測定し、また電源はケースレー社製ソースメジャーユニット236を用い、ITOに正極を、陰極に負極を接続し、素子の電圧、輝度、電流の各特性を測定した。さらに、素子の発光スペクトルは、パーキンエルマー社製LS-50Bにより測定した。さらに素子の駆動寿命を調べるために、素子を定電流電源（ケースレー社製ソースメジャーユニット236）に接続し、素子の連続駆動試験を行った。駆動条件として、発光面積8mm²の素子を定電流駆動で初期輝度が100cd/m²、になるように電流値を設定し、連続駆動試験を行った。素子が初期の輝度の半分になる時間を半減期として評価を行った。評価結果を（表7）に示す。比較例として、上記と同様の方法で、ホスト材料として前記化合物（C）をドーパント材料として前記化合物（E）を用いて発光層を構成した素子を作成した。同様に素子の輝度および発光スペクトルを測定し、駆動寿命を調べるための連続駆動試験を行った。評価結果を（表8）に示す。本発明の構成による実施例の輝度特性、駆動寿命は、比較例のそれらを大幅に上回った。

【0107】

【表7】

表 7

発光層構成化合物		素子構成	発光開始電圧 (V)	10mA/cm ² 時の輝度 (cd/m ²)	100mA/cm ² 時の輝度 (cd/m ²)	発光スペクトル特性		初期 100 (cd/m ²) の半減期
ドープメント材料 (X)	ホスト材料 (Y)					発光ピーク (nm)	半値幅 (nm)	
例示化合物(43)	化合物(C)	ITO/TPD/発光層 /Al-Li	8.0	240	1600	471	93	18 時間
例示化合物(43)	例示化合物(13)	ITO/TPD/発光層 /Al-Li	5.0	350	2700	476	72	50 時間
例示化合物(43)	化合物(D)	ITO/TPD/発光層 /Al-Li	6.0	270	2200	476	86	20 時間
例示化合物(22)	化合物(C)	ITO/TPD/発光層 /Al-Li	6.0	540	4200	497	70	85 時間
例示化合物(22)	例示化合物(13)	ITO/TPD/発光層 /Al-Li	5.0	1200	9400	478	74	200 時間
例示化合物(22)	例示化合物(10)	ITO/TPD/発光層 /Al-Li	3.5	1050	8600	486	59	180 時間
例示化合物(15)	化合物(C)	ITO/TPD/発光層 /Al-Li	5.0	350	2500	494	78	30 時間

【0108】

【表 8】

表 8

発光層構成化合物		素子構成	発光開始電圧 (V)	10mA/cm ² 時の輝度 (cd/m ²)	100mA/cm ² 時の輝度 (cd/m ²)	発光スペクトル特性		初期 100 (cd/m ²) の半減期
ドープメント材料 (X)	ホスト材料 (Y)					発光ピーク (nm)	半値幅 (nm)	
化合物(E)	化合物(C)	ITO/TPD/発光層 /Al-Li	9.0	50	380	472	103	10 分

【0109】（実施例 5）本発明の例示化合物は優れた電子輸送性を示す物が多く、さらに実施例 1 で示したように、成膜性と蒸着膜の安定性が優れているので発光層と陰極間に用いることが好ましい。そこで、本発明の例示化合物が発光層と陰極間のバッファ層もしくは電子輸送層となるように有機エレクトロルミネッセンス素子を作成した。十分洗浄された ITO（旭硝子社製、シート抵抗 15Ω）の上に TPD（トリケミカル研究所製）をタンタル製のボードより 0.1～0.2 nm/sec の蒸着速度で 50 nm 蒸着し、その上に例示化合物（10）をタンタル製のボードより 0.1～0.2 nm/sec の蒸着速度で 40 nm 蒸着した。その上に（表 9）中に示す本発明の例示化合物をタンタル製のボードより 0.1～0.2 nm/sec の蒸着速度で 25 nm 蒸着した。さらに Al-Li（高純度化学社製）を Li の濃度 15 at% の Al-Li 合金をタングステン製のボードより 0.5 nm/sec の蒸着速度により 200 nm の膜厚で形成し有機エレクトロルミネッセンス素子を作成した。素子の輝度特性を比較するため、輝度の測定はトプコン社製の BM-8 ルミネセントメーターにより測定し、また電源はケースレー社製ソースメジャーユニット 236 を用い、ITO に正極を、陰極に負極を接続し、素子の電圧、輝度、電流の各特性を測定した。さら

に、素子の発光スペクトルは、パーキンエルマー社製 LS-50B により測定した。さらに素子の駆動寿命を調べるために、素子を定電流電源（ケースレー社製ソースメジャーユニット 236）に接続し、素子の連続駆動試験を行った。駆動条件として、発光面積 8 mm² の素子を定電流駆動で初期輝度が 100 cd/m²、になるように電流値を設定し、連続駆動試験を行った。素子が初期の輝度の半分になる時間を半減期として評価を行った。評価結果を（表 9）に示す。比較例として上記と同様の方法で、前記化合物（C）、（D）または（E）を、発光層と陰極間のバッファ層もしくは電子輸送層となるように素子を作成した。同様に、素子の輝度特性および発光スペクトルを測定し、素子の駆動寿命を調べるために連続駆動試験を行った。評価結果を（表 10）に示す。本発明の構成による実施例の輝度特性および駆動寿命は比較例のそれらを大幅に上回り、特に駆動寿命について大幅な向上がみられた。なお本発明の素子において発光領域に例示化合物（10）を用いたが、他の本発明の例示化合物もしくは公知の他の化合物を用いた場合も同様な結果が得られた。

【0110】

【表 9】

表 9

電子輸送層 (バッファ層)		発光開始 電圧 (V)	10mA/cm ² 時の輝度 (cd/cm ²)	100mA/cm ² 時の輝度 (cd/cm ²)	発光スペクトル特性		初期 100 (cd/cm ²) の半減期 半減期
例示化合物	素子構成				発光 ピーク (nm)	半値幅 (nm)	
例示化合物(50)	ITO/TPD/例示化合物(10) /例示化合物(50)/Al-Li	5.0	450	2000	520	90	60 時間
例示化合物(60)	ITO/TPD/例示化合物(10) /例示化合物(60)/Al-Li	4.0	400	2300	450	85	70 時間
例示化合物(63)	ITO/TPD/例示化合物(10) /例示化合物(63)/Al-Li	5.0	370	2300	462	84	93 時間
例示化合物(82)	ITO/TPD/例示化合物(10) /例示化合物(82)/Al-Li	4.0	410	2600	456	78	155 時間

【0111】

【表 10】

表 10

電子輸送層 (バッファ層)		発光開始 電圧 (V)	10mA/cm ² 時の輝度 (cd/cm ²)	100mA/cm ² 時の輝度 (cd/cm ²)	発光スペクトル特性		初期 100 (cd/cm ²) の半減期 半減期
例示化合物	素子構成				発光ピーク (nm)	半値幅 (nm)	
化合物(C)	ITO/TPD/化合物(D) / 化合物(C) /Al-Li	10.0	150	900	452	83	50 分
化合物(D)	ITO/TPD/化合物(C) / 化合物(D) /Al-Li	10.0	100	700	490	70	50 分
化合物(D)	ITO/TPD/化合物(E) / 化合物(D)/Al-Li	12.0	70	500	515	81	15 分
化合物(E)	ITO/TPD/化合物(D) / 化合物(E)/Al-Li	9.0	100	600	464	84	30 分

【0112】

飛躍的に高まった。

【発明の効果】—以上のように、本発明による有機化合物を用いることにより、発光効率の高い安定な有機EL素子を提供することができるようになった。取り分け、本発明による有機化合物を陽極と陰極との間の有機化合物層、特に発光層中に用いること、もしくは発光層と陰極間の電子輸送層中に用いることにより高効率で安定性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができるようになった。これにより、有機エレクトロルミネッセンス素子のディスプレイ等への実用可能性が

【図面の簡単な説明】

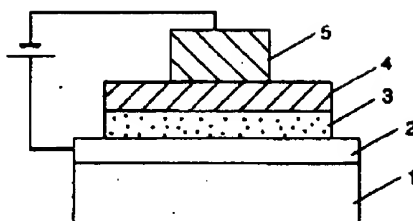
【図 1】有機エレクトロルミネッセンス素子の構成図

【0999】

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 正孔輸送層
- 4 発光層
- 5 陰極

【図 1】



【手続補正書】

【提出日】平成10年10月23日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】 A_{r2} はベンゼン、ナフタレン、アントラセンもしくはトリアジン以外の芳香族複素環から、または芳香族環集合から誘導される基を表す。これらのうち芳香族複素環、および芳香族環集合について詳しく説明すると、前者はチオフェン、フラン、ピロール、オキサゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジンまたはカルバゾールなどを表し、後者は環系がトリアジン以外の芳香族環（ベンゼン、ナフタレンまたはアントラセンなどの

炭化水素環、チオフェンまたはピリミジンなどの複素環）である環集合を表す。好ましい芳香族複素環はチオフェンであり、好ましい芳香族環集合は芳香族炭化水素環集合または芳香族炭化水素とチオフェンの混合環集合である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0059

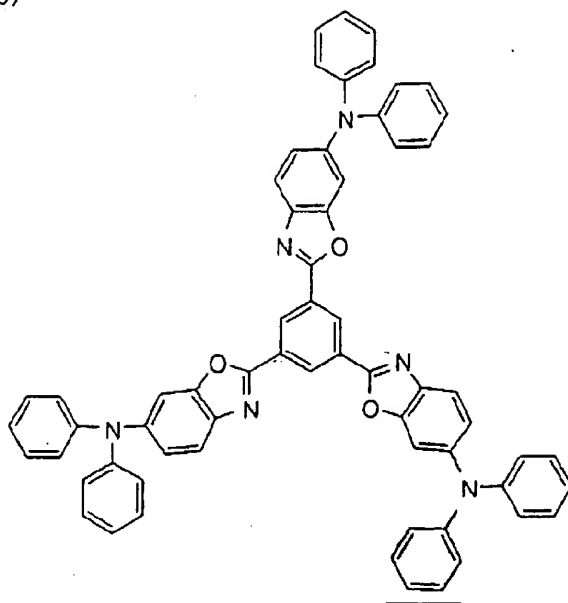
【補正方法】変更

【補正内容】

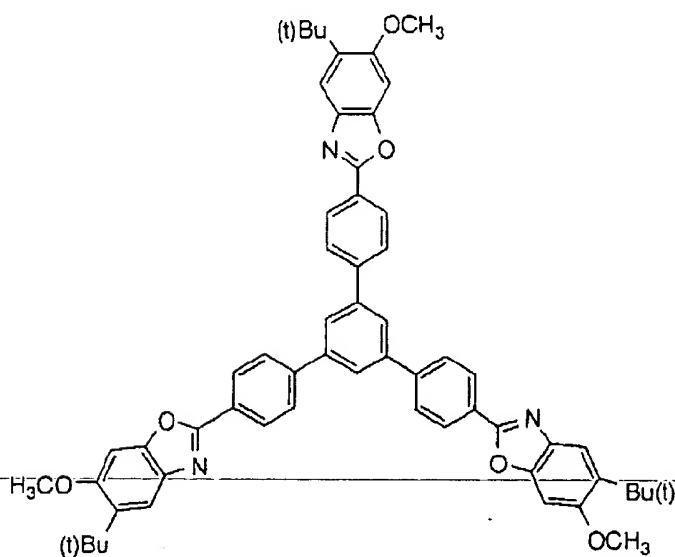
【0059】

【化22】

(59)



(60)



【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0082

【補正方法】変更

【補正内容】

【0082】合成例 3 と同様にして、2、5-チオフェンジカルボン酸 6.7g (38.8mmol) の NMP 溶液に塩化チオニル 3.4ml (46.6mmol) を反応させて酸クロリドとし、その中に<7>、20g (77.6mmol) を加えて室温下撹拌した。次にトリエチルアミン 10.8ml (77.6mmol) を滴下し、約 30 分撹拌後約 60℃ に加熱し、更に約 1 時間反応した。その後室温に戻し水を加えて酢酸エチルで抽出した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後濃縮して得られた結晶性の残渣にクロロホルムを加え撹拌し、濾過・乾燥することにより<9> を黄色粉末結晶として 15.7g (70%) 得た。<9>

は酢酸エチルとテトラヒドロフランに溶けるがクロロホルムにはほとんど溶けない。<9>、8.2g (14.2mmol) と p-トルエンスルホン酸一水和物 0.54g (2.83mmol) のクロロベンゼン (150ml) 溶液に 10ml の DMI を加え約 40 時間加熱環流した。反応が遅かったため、途中 0.54g の p-トルエンスルホン酸一水和物を 2 回加えた。反応液に水を加え、多めのクロロホルムで抽出し、無水硫酸マグネシウム乾燥・濃縮すると茶色の結晶が得られた。その結晶をクロロホルムに少し加熱して溶かし、多めのシリカゲルを用いてカラム精製を行った。得られたオレンジ色の結晶をクロロホルム/エタノール系溶媒で再結晶することにより、例示化合物 (43) を 4.8g (62%) のオレンジ粉末結晶として得ることができた。融点 276 ~ 278℃。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0084

【補正方法】変更

【補正内容】

【0084】2-アミノ-5-ジメチルアミノフェノール11.7g(76.9mmol)をNMP(100ml)に溶かし、その中に1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸クロリド6.8g(25.6mmol)を室温下に加え、約1時間攪拌後一晩放置した。

p-トルエンスルホン酸一水和物14.6g(76.9mmol)とトルエン100mlを加え、Dean-Stark装置を使って水を除きながら約15時間加熱環流した。一晩室温下放置すると結晶が析出し、メタノールを加え濾過・乾燥すると、無色の粉末結晶としてほぼ純粋な例示化合物(57)を14.7gを得た。それをテトラヒドロフラン/メタノール系溶媒で再結晶すると、純粋な例示化合物(57)を12.8g(89.5%)得ることができた。融点300℃以上。

フロントページの続き

(72)発明者 行徳 明

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 岩永 秀明

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 小松 隆宏

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
